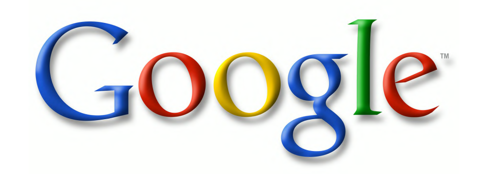
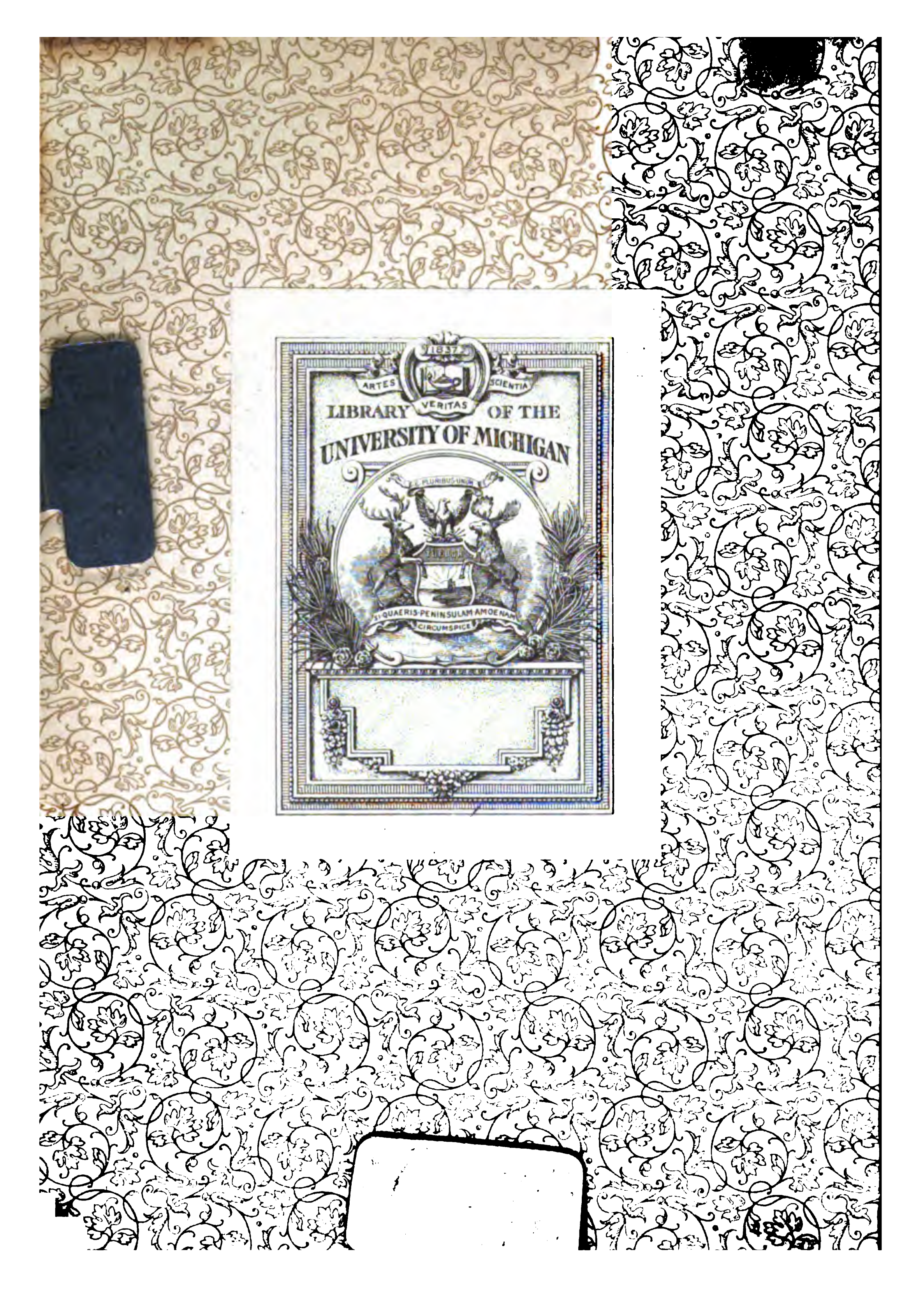
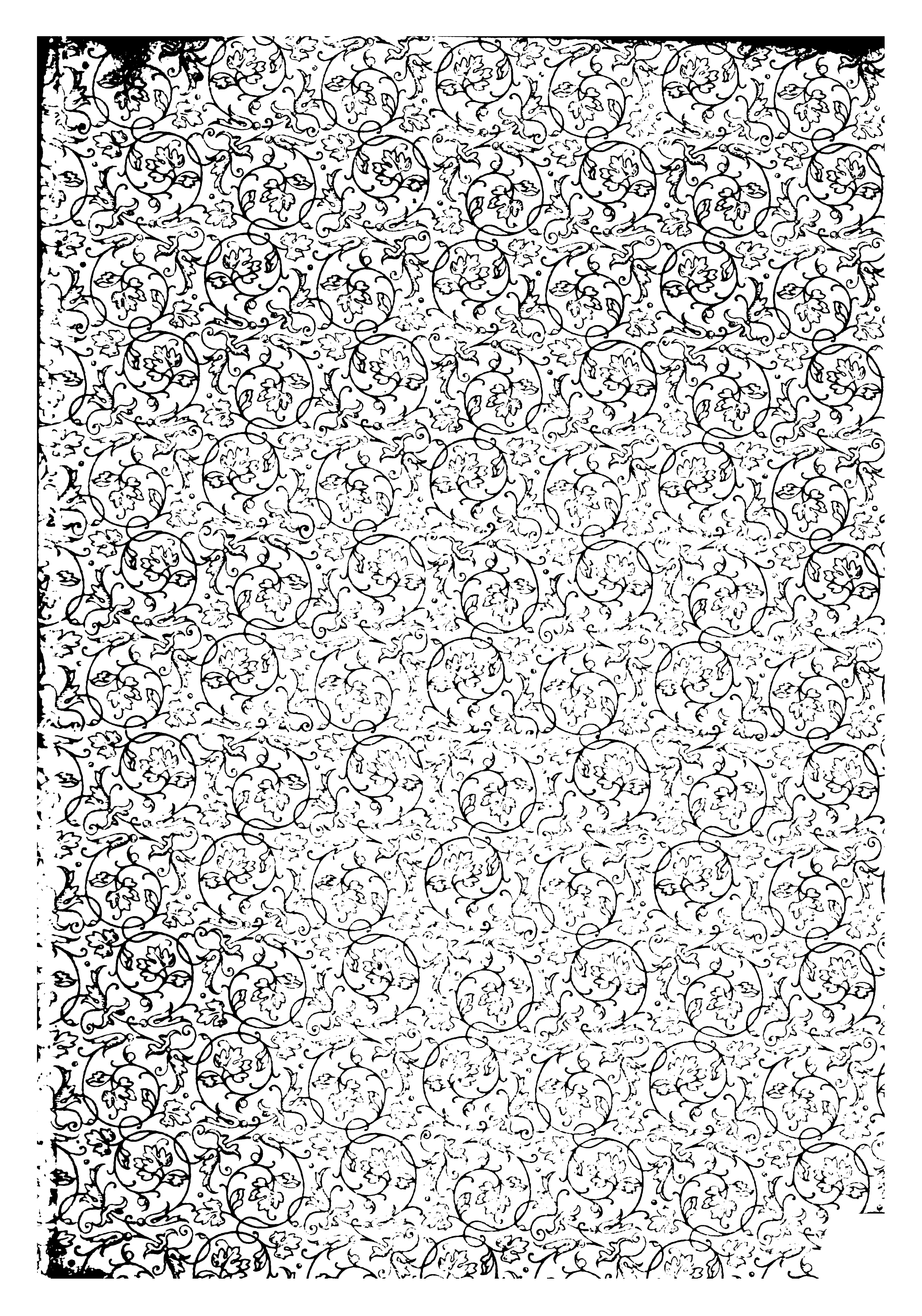




1837
ARTES
SCIENTIA
VERITAS
LIBRARY OF THE
UNIVERSITY OF MICHIGAN
E PLURIBUS UNUM
TUEBOR
SI QUAERIS PENINSULAM AMOENAM
CIRCUMSPICE



Jahresbericht

über die Fortschritte der

CHEMIE

Bericht

über die

Fortschritte der Chemie und verwandter Theile anderer Wissenschaften

Für 1897

Braunschweig

Druck und Verlag von Friedrich Vieweg und Sohn

1902

Jahresbericht

über die Fortschritte der

CHEMIE

und verwandter Theile anderer Wissenschaften

Begründet von

J. Liebig und H. Kopp

unter

Mitwirkung namhafter Fachgenossen

herausgegeben von

G. Bodländer

Für 1897

Dritter Theil

Organische Chemie von Campher und Terpenen bis zum Schluss

Register

Braunschweig

Druck und Verlag von Friedrich Vieweg und Sohn

1902

Campher, Terpene. (Fortsetzung.)

Glucoside:

Bitterstoffe:

Alkaloide:

Farb- und Gerbstoffe:

Piperidingruppe:

Chinolingruppe:

Acridingruppe, Isochinolingruppe:

Oxazine, Thiazine, Diazine, schwefelhaltige Stoffe:

Hydrazine und Hydrazone:

Organische Selen-, Tellur-, Phosphor- und Metallverbindungen:

Albuminate:

Faserstoffe, Färbeprocesse:

Glucoside.

K. Gorter. Die Bestandtheile der Wurzel von Baptisia tinctoria [1]). — Die Wurzel enthält als Hauptbestandtheil das Glycosid *Baptisin*, dann ein zweites Glycosid in geringer Menge und das giftige *Baptitoxin*, welches identisch mit dem *Cytisin* ist. Baptisin ist nach der Formel $C_{26}H_{32}O_{14} + 9H_2O$ zusammengesetzt; es spaltet sich hydrolytisch in *Baptigenin*, $C_{14}H_{12}O_6$, und Rhamnose. Das Baptigenin enthält drei Hydroxylgruppen, bei seiner Oxydation scheint Piperonal resp. Piperonylsäure aufzutreten, bei der Nitrirung liefert es Oxalsäure, *Styphninsäure* und eine neue noch nicht näher charakterisirte Substanz. Bei der Kalischmelze des Baptisins entstehen Resorcin, Brenzcatechin, Ameisensäure, Spuren von Guajacol und andere Substanzen. Bei der Einwirkung von 5 proc. Natronlauge liefert das Baptigenin *Baptigenetin*, $C_{12}H_{10}O_4$; dieses liefert ein Diacetylanhydrobaptigenetin beim Acetyliren. *Ld.*

K. Gorter. Ueber die Bestandtheile der Wurzel von Baptisia tinctoria R. Br. Ueber das Pseudobaptisin [2]). — Aus dem *Baptisin* Merck wurde neben dem eigentlichen Baptisin ein zweiter Körper gefunden, der als *Pseudobaptisin* bezeichnet wird. Das Pseudobaptisin ist nach der Formel $C_{27}H_{30}O_{14}$ zusammengesetzt und wird durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure gespalten, wobei Rhamnose, Glycose und *Pseudobaptigenin*, $C_{15}H_{10}O_5$, entstehen. Dieses letztere liefert beim Kochen mit Natronlauge Ameisensäure und *Baptigenetin*. Pseudobaptigenin liefert beim Behandeln mit Essigsäureanhydrid ein Monoacetylderivat von der Zusammensetzung $C_{15}H_9O_5(C_2H_3O)$. *Ld.*

Enoch Zander. Vergleichende und kritische Untersuchungen zum Verständnifs der Jodreaction des Chitins [3]). — Verfasser, der hinsichtlich des Verhaltens des Chitins gegen Jod weder der Ansicht Ambronn's noch Krawkow's ist, stellte, um die Jodreaction des Chitins zu ergründen, vergleichende Versuche mit Glycogen, Amylodextrin, Reisstärke, Cellulose und Tunicin an. Um beim Chitin eine Violettfärbung hervorzubringen, ist wenig Jod, wenig Chlorzink und viel Wasser nöthig. Bei dieser Reaction bewirkt das Chlorzink keine chemische Veränderung an dem Chitin. In seinem Verhalten zu jodhaltiger Chlorzinklösung stimmt das Chitin mit den erwähnten Kohlenhydraten überein, besonders eng schliefst es sich dem Glycogen an. Die mit dem Jodchlor-

[1]) Arch. Pharm. 235, 301—332. — [2]) Daselbst, S. 494—503. — [3]) Pflüger's Arch. 66, 545—573; Ref.: Chem. Centr. 68, I, 1237.

zinkreagens am Chitin erzeugte violette und braune Färbung zeigt mannigfache Abstufungen, die von Concentration und Zeit der Einwirkung abhängig sind. Bei fast allen in Frage kommenden Thieren besteht das Chitin aus zwei Schichten, von denen die innere sich mit dem Reagens violett, die äufsere aber nur braun färbt. Als Jodchlorzinkreagens verwendet Verfasser getrennte Lösungen von Chlorzink, frisch bereitetem Jodjodkalium neben Wasser. Die Jodreaction obiger Kohlenhydrate ist durch die Gegenwart einer gewissen Menge Jod, eines assistirenden Körpers und von Wasser abhängig, für die einzelnen Kohlenhydrate ist die erforderliche Menge der drei angewendeten Stoffe verschieden, auch bleiben die Kohlenhydrate bei dieser Reaction intact. Die Violettfärbung des Chitins scheint nur den Schichten mit zellähnlicher Zeichnung eigen zu sein, homogene Partien werden braun gefärbt. *Tr.*

A. Beitter. Ueber digitalinartige Reactionen von Bestandtheilen der Chinarinde [1]). — Bei der Untersuchung eines Gemenges, das Chinafluidextract enthielt, wurde beobachtet, dafs der Rückstand der sauren Aetherausschüttelung die für Digitalinum verum charakteristische Keller-Kiliani'sche Reaction mit eisenhaltiger Essigsäure und Schwefelsäure giebt; die nähere Untersuchung ergab, dafs die *Chinagerbsäure* mit eisenhaltiger Schwefelsäure und eisenhaltigem Eisessig dieselben Farbenerscheinungen giebt, wie *Digitalinum verum* und dafs daher ein sicherer Schlufs beim Eintreten dieser Reaction nicht unter allen Umständen möglich ist, sondern nur dann, wenn die Anwesenheit von Chinarinde und ihren Präparaten a priori ausgeschlossen, oder aber die Chinagerbsäure schon vor den Ausschüttelungen mit Aether quantitativ entfernt wurde. Die Chinagerbsäure geht in sehr ungleichen Mengen in die verschiedenen Extracte über, es darf daher vermuthet werden, dafs sie sich in den verschiedenen Chinarinden nicht allein in verschiedener Quantität, sondern auch in verschiedener Bindung vorfindet. *Ld.*

C. C. Keller. Die Glycoside der Digitalisblätter und ihre quantitative Bestimmung [2]). — Es ist höchst wahrscheinlich, dafs das *Digitoxin* der alleinige Träger der arzneilichen Wirkung der *Digitalis* ist, daher mufs bei der Werthbestimmung der Digitalis und ihrer Präparate in erster Linie auf die quantitative Bestimmung des Digitoxins Rücksicht genommen werden, aber man darf doch die anderen Glycoside nicht ganz vernachlässigen. Die An-

[1]) Arch. Pharm. 235, 137—143. — [2]) Russ. Zeitschr. Pharm. 36, 200—202.

gabe von Kiliani, dafs die Digitalisblätter *Digitonin* und *Digitalin* nicht enthalten, ist unrichtig, nach Keller enthalten diese Blätter neben Digitoxin auch Digitonin und Digitalin in erheblicher Menge. Zur quantitativen Bestimmung des Digitoxins werden die Digitalisblätter mit 70 proc. Weingeist erschöpft, die Flüssigkeit wird durch Eindampfen von Weingeist befreit, der Abdampfrückstand verdünnt, mit Bleiessig ausgefällt, dann wird filtrirt, vom Filtrat wird eine abgemessene Menge mit Glaubersalz vom Blei befreit, das Filtrat vom Bleisulfat wird wiederholt mit Chloroform ausgeschüttelt, die klaren Chloroformportionen werden in einem tarirten Kolben abdestillirt, der Rückstand gewogen. Durch Lösen in Chloroform und Ausfällen mit Aether und Petroläther kann man das Digitoxin reinigen, es enthält zwar auch dann noch Spuren von Digitalin, ist aber für den vorliegenden Zweck rein genug. Die mit Chloroform erschöpfte Flüssigkeit enthält noch Digitonin und Digitalin. In der Tinctura digitalis kann nach Entfernung des Alkohols das Digitoxin ebenso bestimmt werden. In sechs Proben Digitalisblätter der Ernte 1896 wurden 0,27 bis 0,32 Digitoxin gefunden. Der höchste bisher beobachtete Gehalt beträgt 0,62 Proc. *Ld.*

H. Kiliani. Zur Digitalisfrage [1]). — Kiliani hält Keller's Schlufsfolgerungen für leichtfertig; zur pharmakologischen Werthbestimmung genügt die Bestimmung des *Digitoxins* nicht, weil auch das *Digitalinum verum* ein Herzgift ist. Die Digitalisblätter enthalten aber noch ein krystallisirbares Herzgift, das *Digitophyllin*, $C_{32}H_{52}O_{10}$, welches auf eisenhaltige Eisessig-Schwefelsäure so reagirt, wie das Digitoxin. Digitophyllin ist ein Glycosid, das schwerer löslich ist, als Digitoxin. Das „*Digitaline crystallisée*“, welches im Wesentlichen nach der Vorschrift von Nativelle bereitet wird, ist seinem Verhalten zu Folge wahrscheinlich identisch mit dem Digitophyllin. Die Digitalisblätter enthalten in geringer Menge ein dem Digitalinum verum sehr ähnliches Glycosid, vollständige Identität beider war nicht nachzuweisen. Das Vorkommen des für die Samen so charakteristischen Digitonins in den Blättern ist sehr unwahrscheinlich. *Ld.*

L. Adrian. Digitalin und das neue Digitoxin Kiliani's [2]). — Auf Grund einer historischen Uebersicht, in welcher aber nur die Resultate französischer Forscher ernsthafte Berücksichtigung finden, behauptet Verfasser die Identität von Kiliani's Digitoxin mit dem „Digitaline cristallisée“ von Nativelle. *Op.*

---

[1]) Arch. Pharm. 235, 425—429. — [2]) Chemikerzeit. 21, Rep. 48.

H. Kiliani. Zur Digitalisfrage [1]. — Eine Entgegnung auf Adrian's Notiz: „Digitaline et nouvelle digitoxine de Kiliani", in der Kiliani an der Hand der Literatur zeigt, dafs Adrian's Behauptungen, als wäre durch langwierige Operationen lediglich das von Nativelle schon vor 30 Jahren entdeckte „Digitaline cristallisée" wiedergefunden, falsch sind und dafs die Digitalisfrage durch deutsche Arbeit ihrer endgültigen Lösung um ein erhebliches Stück näher gebracht wurde, als sie es zur Zeit der Publication Nativelle's war. *Ld.*

R. H. Laverman. Ueber den Nachweis von Digitoxin [2]. — Für das Digitoxin (Merck), das nach Kiliani ein Glucosid des Digitoxigenins ist, werden nachfolgende Reactionen vom Verfasser angeführt: H_2SO_4, $2H_2O$ färbt in der Kälte schwarzgrün, in der Wärme roth; H_2SO_4, $3H_2O$ in der Kälte gelb, Schwefelsäure und Bromwasser rothviolett; Schwefelsäure und α-Naphtol violett; Schwefelsäure und Thymol roth; Schwefelsäure und Gallussäure rothviolett; concentrirte Salzsäure in der Wärme gelbgrün; essigsaures Blei und Ammoniak geben einen weifsen Niederschlag, Tannin verursacht keine Fällung. Wird Digitoxin mit einem Gemisch aus gleichen Theilen Alkohol und Schwefelsäure bis zur Gelbfärbung erwärmt, so entsteht auf weiteren Zusatz von Eisenchlorid eine Blaufärbung. Die charakteristische Reaction mit ferrisulfathaltiger Schwefelsäure ist von Kiliani (JB. f. 1896, S. 1608) schon angegeben. In Wasser löst sich das Digitoxin im Verhältnifs 1:2000, unlöslich ist es in Petroläther, in Benzol sehr wenig löslich, in Chloroform leicht löslich, mäfsig löslich in Aether und in Amylalkohol. Zum Ausschütteln des Digitoxins aus wässeriger Lösung ist Chloroform sehr brauchbar. In Speiseresten ist das Digitoxin durch obige Reactionen leicht nachzuweisen, auch im Magen und Darm von Thieren, die mit Digitoxin vergiftet sind, läfst es sich, wenn die Menge nicht zu gering, auffinden, nie im Blut und in entfernten Organen, sehr selten nur in Excrementen. *Tr.*

E. Aweng. Der wirksame Bestandtheil der Frangularinde [3]. — Aus dem eingeengten Decocte der *Frangularinde* wurde mit Alkohol eine braune krümelige Masse gefällt, die rohe *Frangulasäure*, welche mit 5 proc. Salzsäure gespalten wird in einen nicht gährungsfähigen Zucker und Kubly's Frangulasäure. Aweng bezeichnet seine rohe Säure als primäres, das Spaltungsproduct

---

[1]) Chemikerzeit. 21, 243. — [2]) Nederl. Tijdschr. Pharm. 9, 105—118; Ref.: Chem. Centr. 68, I, 1252. — [3]) Russ. Zeitschr. Pharm. 36, 250—251.

als secundäres Glycosid, letzteres wirkt, wie das erstere, abführend. Das Decoct der *Sagradarinde* verhält sich genau so, wie das der Frangularinde. Das secundäre Glycosid dürfte sich zur Werthbestimmung der beiden Rinden eignen. *Ld.*

J. Herzig. Ueber Luteolin [1]). — Das bei der Bildung des *Triäthylluteolins* früher [2]) beobachtete Nebenproduct erwies sich als *Tetraäthylluteolin*. *Ld.*

P. Cazeneuve und Haddon. Sur l'acide cafétannique [3]). — Die *Kaffeegerbsäure* liefert bei der Behandlung mit Phenylhydrazin ein Osazon. Aus der Zusammensetzung desselben werden für die Kaffeegerbsäure I. und für die *Kaffeesäure* II. folgende Formeln abgeleitet:

$$\text{I.}\quad C_6H_3\begin{cases} CH{=}CH{-}COOH \\ OC_6H_{11}O_5 \\ OC_6H_{11}O_5 \end{cases} \qquad \text{II.}\quad C_6H_3\begin{cases} CH{=}CH{-}COOH \\ OH \\ OH \end{cases}$$

Der bei der Spaltung der Kaffeegerbsäure entstehende Zucker ist ein neuer, bisher unbekannter Zucker von der Formel $C_6H_{12}O_6$. Demnach ist die von Hlasiwetz [4]) für die Kaffeegerbsäure aufgestellte Formel $C_{15}H_{18}O_8$ unrichtig. *Ld.*

K. Thaeter. Ueber die Glycoside der Wurzel von Helleborus niger: Helleborein und Helleborin [5]). — Zur Darstellung der beiden Glycoside erwies sich das Verfahren von Husemann und Marmé [6]) als ungenügend, dasselbe wurde daher abgeändert. Das aus der Wurzel von *Helleborus niger* gewonnene *Helleborein* zeigte im Allgemeinen die von Husemann und Marmé angegebenen physikalischen Eigenschaften, dagegen wurden bezüglich der chemischen Zusammensetzung und Spaltung ganz abweichende Resultate erhalten. Das Helleborein ist nach der Formel $C_{37}H_{56}O_{18}$ zusammengesetzt und wird durch Kochen mit verdünnter Salzsäure in *Helleboretin*, $C_{19}H_{30}O_5$, Traubenzucker und Essigsäure gespalten und zwar im Sinne folgender Gleichung: $C_{37}H_{56}O_{18} + 5H_2O = C_{19}H_{30}O_5 + 2C_6H_{12}O_6 + 3C_2H_4O_2$. Das Helleboretin liefert bei der Kalischmelze Ameisensäure und einen in Aether löslichen Körper, der durch Eisenchlorid nicht gefärbt wird. Bei der Oxydation des Helleboretins wurden Ameisensäure, höhere flüchtige Fettsäuren und ein weifser, in Alkohol löslicher, Körper erhalten, der durch Eisenchlorid nicht gefärbt wird. Salpetersäure löst Helleboretin zu einer intensiv violetten Flüssigkeit, aus der sich beim Verdünnen mit Wasser violette Flocken abscheiden. Das *Helleborin*

---

[1]) Ber. **30**, 656. — [2]) JB. f. 1896, S. 1637. — [3]) Compt. rend. **124**, 1458—1460. — [4]) JB. f. 1867, S. 478. — [5]) Arch. Pharm. **235**, 414—424. — [6]) Ann. Chem. **135**, 55—65.

wurde aus dem Aetherextracte der Wurzel gewonnen, die Ausbeute war sehr gering. Die physikalischen Eigenschaften des Präparates stimmen mit denen, die Husemann und Marmé angegeben haben, ebenso konnte die von diesen angegebene Violettfärbung durch concentrirte Schwefelsäure, sowie die Glycosidnatur bestätigt werden. Die Elementaranalyse führte zu der kleinsten Formel $C_6H_{10}O$, Husemann und Marmé haben als Formel für das Helleborin $C_{36}H_{42}O_6$ angegeben; demnach ist die von ihnen angegebene Spaltungsgleichung jedenfalls abzuändern.
Ld.

A. Heffter. Ueber einige Bestandtheile von Rhizoma Pannae [1]. — Aus dem als Bandwurmmittel verwendeten Rhizom des afrikanischen Farnkrautes *Aspidium athamanticum* wurden zwei krystallisirte Substanzen isolirt, das *Flavopannin* und das *Albopannin*. Flavopannin krystallisirt in citronengelben, bei 151° schmelzenden Prismen von der Zusammensetzung $C_{20}H_{23}O_6(OCH_3)$. Es reagirt nicht auf Lackmus, löst sich in concentrirter Schwefelsäure zu einer intensiv gelben Flüssigkeit, die beim Erwärmen scharlachroth wird. Albopannin krystallisirt in weifsen, seideglänzenden Nadeln vom Schmelzp. 147° und der Zusammensetzung $C_{21}H_{24}O_7$. Es enthält keine Methoxylgruppe. *Pannol* ist identisch mit Kürsten's *Pannasäure* [2], es hat die Zusammensetzung $C_{11}H_{14}O$, enthält eine Methoxylgruppe, ist keine Säure. Die beschriebenen Verbindungen des Pannarhizoms sind den Filixkörpern in Eigenschaften und Reactionen sehr ähnlich. *Ld.*

Eduard Lehmann. Chemische Untersuchung der wirksamen Bestandtheile der Periplocarinde [3]. — Die Rinde der im südwestlichen Kaukasus wachsenden Asclepiade *Periploca graeca* enthält als auf die Herzthätigkeit und den Blutdruck intensiv wirkenden Bestandtheil ein Glycosid, welches Lehmann im krystallisirten Zustande abgeschieden und *Periplocin* genannt hat. Dasselbe löst sich in Wasser, leichter in Weingeist, schmeckt intensiv bitter, schmilzt bei 205° und ist in seinen Lösungen rechtsdrehend, $[\alpha]_D = +20°$. Concentrirte Schwefelsäure löst Periplocin zu einer ziegelfarbenen Flüssigkeit, die dann rosa, blauviolett und nach 15 bis 20 Minuten tief indigoblau wird. Salpetersäure löst es zu einer anfangs rosafarbenen Flüssigkeit, die bald intensiv gelb wird. Starke Salzsäure löst Periplocin in der Kälte zur farblosen Flüssigkeit, diese trübt sich bald, wird grünlichblau,

---

[1]) Arch. exp. Pathol. u. Pharmak. 38, Ref. 458—469; Chem. Centr. 68, I, 660—661. — [2]) JB. f. 1891, S. 2236. — [3]) Arch. Pharm. 235, 163—176.

allmählich gelb. Durch die Elementaranalyse und Molekulargewichtsbestimmung wurde für das Periplocin die Formel $C_{30}H_{48}O_{12}$ ermittelt. Das Periplocin wird beim Erwärmen mit verdünnter Schwefelsäure gespalten in *Periplogenin*, $C_{24}H_{34}O_5$, Zucker und Wasser, und zwar entsteht je 1 Mol. dieser Spaltungsproducte aus 1 Mol. Periplocin. Das Periplogenin ist krystallinisch, in Weingeist und Chloroform leicht, in Wasser schwer löslich, es schmeckt bitter, schmilzt bei 185° und dreht rechts, $[\alpha]_D = +30°$. Concentrirte Schwefelsäure färbt die Periplogeninkrystalle sofort intensiv blau, die Farbe geht allmählich in Rosa über. Die Periplocarinde enthält noch einen riechenden Stoff, der ihr den Geruch nach Bittermandelöl verleiht, derselbe konnte nicht isolirt werden, ferner ein fettes Oel, ein weiches Harz, Gerbsäure und Zucker. Der Aschengehalt der Rinde beträgt 10,85 Proc. Das Periplocin ist ähnlich den glycosidischen Körpern, die aus anderen Asclepiadengewächsen, aus dem rothen Fingerhut und einigen Apocyneen gewonnen wurden, insbesondere grofs ist diese Aehnlichkeit gegenüber dem Digitalin. *Ld.*

Arthur G. Perkin and H. W. Martin. Rhamnazin [1]). — Das in den Gelbbeeren enthaltene *Rhamnazin* ist nach früheren Untersuchungen [2]) *Quercetindimethyläther*; es liefert beim Schmelzen mit Aetzkali *Phloroglucin* und Protocatechusäure, bei der Einwirkung von alkoholischem Kali *Vanillinsäure* und *Vanillin*. Nach diesen Ergebnissen ist die eine Methoxylgruppe des Rhamnazins im Catechinkern enthalten. Das Rhamnazin ist wahrscheinlich *Rhamnetinmonomethyläther*. *Ld.*

E. Schmidt. Ueber das Salicin und seine Derivate [3]). — Die Abhandlung giebt eine Uebersicht der Resultate, die bei der Untersuchung der Monohalogensubstitutionsproducte des Salicins [4]) von E. Schmidt zusammen mit H. L. Visser (vergl. das folgende Referat) und Th. van Waveren [5]) erhalten wurden. — Monochlor-, Monobrom- und Monojodsalicin krystallisiren in feinen weifsen Nadeln. Durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf diese Verbindungen entstehen die entsprechenden Tetraacetylhalogensalicine. Emulsin spaltet die substituirten Salicine bei

---

[1]) Chem. Soc. J. 71, 818—822. — [2]) Trans. 1895, S. 67. — [3]) Arch. Pharm. 235, 536—544. — [4]) JB. f. 1852, S. 179; f. 1855, S. 689 f.; f. 1864, S. 588; f. 1873, S. 862; f. 1878, S. 818, 929; f. 1880, S. 1020; f. 1881. S. 987 f.; f. 1882, S. 1129; f. 1883, S. 84; f. 1885, S. 170, 1310; f. 1886, S. 1785; f. 1887, S. 118; f. 1888, S. 272 f., 447; f. 1889, S. 325; f. 1890, S. 2153. — [5]) Diss., Marburg 1897. Dieser JB., S. 2311.

35 bis 40° nach der Gleichung (X = Halogen): $C_{13}H_{17}XO_7 + H_2O = C_6H_{12}O_6 + C_6H_3X(OH)(CH_2OH)$ in Glycose und halogensubstituirte Saligenine. Bei der Oxydation der halogensubstituirten Salicine mittelst Kaliumdichromat und Schwefelsäure entstehen die entsprechend substituirten Salicylaldehyde und Salicylsäuren, die sich durch Destillation mit Wasserdampf leicht von einander trennen lassen und in alkoholischer Lösung mit Eisenchlorid blauviolette Färbungen geben. Hydroxylamin liefert mit diesen Aldehyden in glatter Reaction *Aldoxime*, die ihrerseits beim Kochen mit Essigsäureanhydrid in acetylirte Nitrile übergehen, nach der Gleichung (X = Halogen):

$$\underset{\text{Oxim}}{C_6H_3X(OH)(CH{=}NOH)} + 2(CH_3CO)_2O = \underset{\text{Nitril}}{C_6H_3X(OCH_3-CO)(CN)} + 3CH_3-COOH.$$

Die aus Monochlorsalicin durch Oxydation neben Monochlorsalicylaldehyd entstehende Monochlorsalicylsäure ist die Metaverbindung (COOH:OH:Cl = 1:2:5). Auch im Monochlorsalicylaldehyd, im Chlorsaligenin und im Chlorsalicin befindet sich das Chloratom in der Metastellung. Die entsprechend der Chlorsalicylsäure gewonnene Monobromsalicylsäure und die Monojodsalicylsäure sind ebenfalls als Metaverbindungen aufzufassen. Auch in allen anderen Salicinderivaten befindet sich das Halogen in der Metastellung, da sich Bromsalicylaldehyd, Bromsaligenin und Bromsalicin in m-Bromsalicylsäure, Jodsalicylaldehyd, Jodsaligenin und Jodsalicin in m-Jodsalicylsäure überführen lassen. Dem Salicin kommt nach vorstehenden Ergebnissen die Formel $C_6H_4(CH_2OH)_{[1]}, (OC_6H_{11}O_5)_{[2]}$ zu. Die halogensubstituirten Salicine lassen sich durch verdünnte Salpetersäure nicht in die entsprechenden Helicine überführen, sondern es entstehen der Haupt menge nach halogensubstituirte Helicoidine (X = Halogen):

$$\underset{\text{X-Salicin}}{2C_{13}H_{17}XO_7} + O = H_2O + \underset{\text{X-Helicoidin}}{C_{26}H_{32}X_2O_{14}}.$$

Aus diesen Helicoidinen lassen sich durch hydrolytische Spaltung die Halogensalicylaldehyde, jedoch wegen der gleichzeitigen Bildung harzartiger Saliretine nur in geringer Ausbeute, gewinnen. — Die Ueberführung der Halogensalicylaldehyde in die entsprechenden Salicylsäuren gelingt am besten durch Verseifen der oben erwähnten *acetylirten Nitrile* (X = Halogen):

$$\underset{\text{X-Nitril}}{C_6H_3X(OCOCH_3)(CN)} + 3H_2O = \underset{\text{X-Salicylsäure}}{C_6H_3X(OH)(COOH)} + CH_3-COOH.$$

Einfacher lassen sich die Halogensalicylsäuren gewinnen, wenn die Halogensalicine durch Kaliumpermanganat zu *Halogenzucker-*

salicylsäuren[1]) oxydirt und diese durch Kochen mit Salzsäure in Traubenzucker und m-Halogensalicylsäure gespalten werden (X = Halogen):

I. $C_6H_3X(OC_6H_{11}O_5)(CH_2OH) + 2O = C_6H_3X(OC_6H_{11}O_5)(COOH) + H_2O$.
X-Salicin — X-Zuckersalicylsäure

II. $C_6H_3X(OC_6H_{11}O_5)(COOH) + H_2O = C_6H_3X(OH)(COOH) + C_6H_{12}O_6$.
X-Zuckersalicylsäure — X-Salicylsäure

Se.

H. L. Visser. Ueber die Halogensubstitutionsproducte des Salicins und seiner Derivate[2]). — *Monochlorsalicin*, $C_{13}H_{17}ClO_7 + 2H_2O$, wurde nach Piria[3]) durch Einleiten von Chlor in Wasser (20 g), in welchem sehr fein geriebenes Salicin (5 g) vertheilt war, bis zur Lösung des Salicins hergestellt. Das rohe Chlorsalicin krystallisirt aus heifsem Wasser in weifsen, glänzenden, nadelförmigen Krystallen vom Schmelzp. 154°, die durch concentrirte Schwefelsäure roth gefärbt werden. In Aether sind dieselben unlöslich. Das *Chlorsalicin-Blei*, $C_{13}H_{13}Pb_2ClO_7$, ist ein weifser, voluminöser Niederschlag. Wird Chlorsalicin (1 Thl.) mit Essigsäureanhydrid (5 Thln.) am Rückflufskühler gekocht und der Verdunstungsrückstand aus Alkohol umkrystallisirt, so entstehen weifse, bei 142° schmelzende Krystallschuppen von *Tetraacetyl-Chlorsalicin*, $C_{13}H_{13}(C_2H_3O)_4ClO_7$. — *Chlorsaligenin*, $C_6H_3Cl(OH)(CH_2OH)$, bildet sich bei mehrtägiger Einwirkung von 0,5 g frisch bereitetem Emulsin auf 10 g in 100 g Wasser fein vertheiltes Chlorsalicin. Das Chlorsalicin löst sich auf, worauf die Flüssigkeit aufgekocht und zur Krystallisation verdampft wird. Das Chlorsaligenin scheidet sich in grofsen, perlmutterglänzenden Krystallschuppen vom Schmelzp. 93° ab. Dieselben sind auch in Alkohol und Aether leicht löslich, sie werden durch Eisenchlorid blau, durch concentrirte Schwefelsäure grün gefärbt. — *Chlorsalicylaldehyd*, $C_6H_3Cl(OH)(COH)$, entsteht, wie bereits auf S. 2308 erwähnt, neben Chlorsalicylsäure beim Oxydiren von Chlorsalicin mit Kaliumdichromat und Schwefelsäure. Die Oxydation erfolgt bei gewöhnlicher Temperatur, das grüne Reactionsproduct wird mit Wasser verdünnt und mit Wasserdampf destillirt. Dem Destillate wird der Monochlorsalicylaldehyd durch Ausschütteln mit Aether entzogen. Er krystallisirt aus verdünntem Alkohol in farblosen, langen Nadeln vom Schmelzp. 99°, deren Lösung durch Eisenchlorid intensiv blau gefärbt wird. — *Monochlorsalicylaldoxim*, $C_6H_3Cl(OH)(CH{=}NOH)$, entsteht durch Einwirkung von salz-

[1]) Vgl. JB. f. 1875, S. 807 (Tiemann u. Reimer). — [2]) Arch. Pharm. 235, 544—560. — [3]) Ann. Chem. 55, 52.

saurem Hydroxylamin auf die alkoholische Lösung des Monochlorsalicylaldehyds. Das Oxim krystallisirt aus absolutem Alkohol in weifsen Nadeln vom Schmelzp. 122°. Beim Kochen des Oxims (1 Thl.) mit Essigsäureanhydrid (10 Thln.) entsteht ein *acetylirtes Nitril*, $C_6H_3ClO(C_2H_3O)(CN)$, (tafelförmige Krystalle vom Schmelzp. 79°), das beim Kochen mit Kalilauge in *m-Chlorsalicylsäure*, $C_6H_3Cl_{[5]}(OH)_{[2]}(COOH)_{[1]}$, vom Schmelzp. 167° übergeführt wird. — Dem durch Wasserdampf vom Chlorsalicylaldehyd befreiten Oxydationsproducte des Chlorsalicins mit Kaliumdichromat und Schwefelsäure läfst sich durch Schütteln mit Aether ebenfalls *m-Chlorsalicylsäure* entziehen. — *Monobromsalicin*, $C_{13}H_{17}BrO_7 + 2H_2O$, liefs sich nach O. Schmidt[1]) durch Eintragen von Brom bis zur bleibenden Gelbfärbung in die Lösung von Salicin (1 Thl.) in Wasser (20 Thle.) erhalten. Es krystallisirt aus heifsem Wasser in farblosen, glänzenden Nadeln, die in Alkohol ziemlich leicht, in Aether dagegen unlöslich sind und bei 170° schmelzen. *Tetraacetylbromsalicin*, $C_{13}H_{13}Br(C_2H_3O)_4O_7$, bildet weifse, glänzende Krystallschuppen vom Schmelzp. 148°. Das entsprechend dem Chlorsaligenin dargestellte *Bromsaligenin*, $C_6H_3Br(OH)(CH_2OH)$, krystallisirt in weifsen, perlmutterglänzenden Blättchen vom Schmelzp. 113°. Bei directem Bromiren einer alkoholischen Saligeninlösung entsteht kein Bromsaligenin, sondern nur *Tribromphenol*, bei der Einwirkung von Brom auf Saligenin in alkalischer, wässeriger Lösung bildet sich ein Gemisch von *Tribromphenol* mit *Tribromsaligenin* (Schmelzp. 91°). Wird Bromsaligenin mit überschüssigem Benzoylchlorid erhitzt, so entsteht kein Benzoylbromsaligenin, sondern *Benzoyldibromsaliretin*, $C_{14}H_{11}Br_2(C_7H_5O)O_3$, das sich aus Alkohol in schwach gelb gefärbten Krystallen vom Schmelzp. 75° ausscheidet. Dementsprechend bildet sich aus Acetylchlorid und Bromsaligenin *Acetyldibromsaliretin*, $C_{14}H_{11}Br_2(C_2H_3O)O_3$, farblose Krystalle vom Schmelzp. 95°. — Der, entsprechend dem Chlorsalicylaldehyd, aus Bromsalicin gewonnene *Bromsalicylaldehyd*, $C_6H_3Br(OH)(COH)$, krystallisirt aus Alkohol in weifsen, schwach nach Salicylaldehyd riechenden Blättchen vom Schmelzp. 104°. Das aus diesem Aldehyd dargestellte *Monobromsalicylaldoxim*, $C_6H_3Br(OH)(CH{=}NOH)$, krystallisirt aus Alkohol in farblosen, bei 129° schmelzenden Nadeln, das durch Kochen mit Essigsäureanhydrid aus diesem Oxime hergestellte *acetylirte Nitril*, $C_6H_3Br(OC_2H_3O)(CN)$, schmilzt bei 60° und wird durch Kalilauge zu *m-Bromsalicylsäure*, $C_6H_3Br_{[5]}(OH)_{[2]}COOH_{[1]}$, vom

[1]) Neues Jahrb. d. Pharm. 23, 81.

Schmelzp. 164° verseift. Dieselbe m-Bromsalicylsäure entsteht bei der Oxydation von Bromsalicin mit Kaliumdichromat und Schwefelsäure, sie wird, entsprechend der m-Chlorsalicylsäure, aus dem betreffenden Reactionsproduct gewonnen. — *Monojodsalicin*, $C_{13}H_{17}JO_7 + 2H_2O$, läfst sich nicht durch directe Einwirkung von Jod auf Salicin darstellen, es entsteht jedoch beim Vermischen einer Lösung von Chlorjod mit einer kalt gesättigten, wässerigen Salicinlösung und krystallisirt aus heifsem Wasser in feinen, weifsen Nadeln, die in Alkohol leicht löslich, in Aether unlöslich sind und im wasserfreien Zustande bei 192° schmelzen. *Tetraacetyl-Jodsalicin*, $C_{13}H_{13}J(C_2H_3O)_4O_7$, krystallisirt in weifsen, glänzenden Schuppen vom Schmelzp. 119°. — *Jodsaligenin*, $C_6H_3J(OH)(CH_2OH)$, läfst sich durch Spaltung von Jodsalicin mit Emulsin in weifsen, glänzenden, bei 138° schmelzenden Blättchen erhalten. Beim Eintragen der berechneten Menge Jod, das zuvor mit Hülfe von Jodkalium in Wasser gelöst ist, auf alkalische Saligeninlösung entsteht dasselbe *Jodsaligenin*. Bei der Einwirkung der entsprechend gröfseren Menge Jod in derselben Weise auf Saligenin bildet sich *Dijodsaligenin*, $C_6H_2J_2(OH)(CH_2OH)$. Dasselbe krystallisirt aus verdünntem Alkohol in farblosen, bei 107° schmelzenden Nadeln. *Jodsalicylaldehyd*, $C_6H_3J(OH)(COH)$, entsteht neben *m-Jodsalicylsäure*, $C_6H_3J(OH)(COOH)$, bei der Oxydation von Jodsalicin mit Kaliumdichromat und Schwefelsäure. Er krystallisirt aus Alkohol in blafsgelblich gefärbten Nadeln vom Schmelzp. 102°. Das aus diesem Aldehyd gewonnene *Jodsalicylaldoxim*, $C_6H_3J(OH)(CH{=}NOH)$, blafsgelbliche Nadeln, schmilzt bei 135°. Essigsäureanhydrid verwandelt dieses Oxim in ein *acetylirtes Nitril*, $C_6H_3J(OC_2H_3O)(CN)$, weifse, tafelförmige Krystalle vom Schmelzp. 79°, aus dem durch Kochen mit Kalilauge die bei 196° schmelzende *m-Jodsalicylsäure*, $C_6H_3J_{[5]}(OH)_{[2]}(COOH)_{[1]}$, entsteht. Da sowohl das Jodsalicin, wie der Jodsalicylaldehyd und das Jodsaligenin in m-Jodsalicylsäure übergeführt werden können, so befindet sich das Jodatom in diesen Verbindungen ebenfalls in der Metastellung [1]). *Se.*

Th. van Waveren. Beiträge zur Kenntnifs des Helicins [2]). — Bei längerer Behandlung der nach der Methode von Visser [3]) aus *Helicin* [4]) dargestellten halogensubstituirten Salicine mit Sal-

---

[1]) Einige Theile vorstehender Arbeit wurden von F. Litterscheid und Th. van Waveren ausgeführt. — [2]) Arch. Pharm. 235, 561—566. — [3]) Vorstehendes Ref. — [4]) Ann. Chem. Pharm. 56, 64; JB. f. 1869, S. 763 f.; f. 1871, S. 802; f. 1879, S. 858 f.; f. 1881, S. 988 f.; f. 1882, S. 1129; f. 1883, S. 1368; f. 1884, S. 1040; f. 1885, S. 1310; f. 1886, S. 1785; f. 1888, S. 447; f. 1889, S. 325.

petersäure vom spec. Gew. 1,60, der einige Tropfen rauchende Salpetersäure zugesetzt waren, bildete sich nicht Chlor-, Brom- oder Jodsalicin, sondern weifse, amorphe, bei 250° noch nicht schmelzende Massen, die von den üblichen Lösungsmitteln nicht aufgenommen wurden und wohl als *Dihalogensubstitutionsproducte des Helicoidins*, $C_{26}H_{32}X_2O_{14}$ (X=Cl, Br, J), aufzufassen sind, da sie beim Kochen mit 16 proc. Schwefelsäure in *Glycose*, *Halogensalicylaldehyd* und harzartiges *halogensubstituirtes Saliretin* zerfallen. Dagegen gelingt die Darstellung des *Monobromhelicins*, $C_{13}H_{15}BrO_7$, wenn die Einwirkung der Salpetersäure auf Bromsalicin unterbrochen wird, sobald Lösung eingetreten ist. Das Reactionsproduct wird dann mit Wasser verdünnt, mit Ammoniak neutralisirt und eingedampft. Das Bromhelicin krystallisirt aus heifsem Wasser in weifsen Nadeln vom Schmelzp. 160°, die in Alkohol ziemlich leicht löslich sind, es spaltet sich beim Kochen mit 2,5 proc. Schwefelsäure glatt in *Glycose* und *m-Bromsalicylaldehyd* (Schmelzp. 104°). Chlor- und Jodhelicin können auf diese Weise nicht hergestellt werden. *Monochlorhelicin*, $C_{13}H_{15}ClO_7$ [1]), bildet sich beim Einleiten eines langsamen Chlorstromes in eine auf 0° abgekühlte Helicinlösung. Es krystallisirt aus siedendem Wasser in weifsen, nadelförmigen, in Alkohol leicht löslichen Krystallen vom Schmelzp. 166° und zerfällt beim Kochen mit 3 proc. Schwefelsäure vollständig in *Glycose* und *m-Chlorsalicylaldehyd* (Schmelzp. 99°). — *Jodhelicin* liefs sich auch durch Einwirkung von Chlorjod auf wässerige Helicinlösung nicht darstellen. Den beschriebenen Chlor- und Bromhelicinen kommt folgende Constitutionsformel (X=Cl, Br) zu:

```
        CO.C6H11O5   CH
COH.C<                >CH
        CH           CX
```

Se.

J. Gadamer. Ueber das Sinalbin [2]). — Die von Will und Laubenheimer [3]) dem *Sinalbin* ertheilte Formel $C_{30}H_{44}N_2S_2O_{16}$ enthält noch 1 Mol. Krystallwasser, das beim Trocknen über Schwefelsäure fortgeht. Dem lufttrockenen Glycosid kommt die Formel $C_{30}H_{42}N_2S_2O_{15} + 5H_2O$ zu. Durch Myrosin wird das Sinalbin unter Wasseraufnahme gespalten in Sinalbinsenföl, Traubenzucker und Sinapinbisulfat. Das Sinalbin verhält sich gegen Chlorbaryum und Baryumhydroxyd so, wie das Sinigrin, mit schwefelsaurem Quecksilberoxyd liefert es eine Verbindung von

---

[1]) Vgl. Ann. Chem. Pharm. 56, 64 (Piria). — [2]) Ber. 30, 2327—2328. — [3]) JB. f. 1879, S. 862.

der Zusammensetzung $(C_{24}H_{31}N_2S_2O_{10})_2Hg$. Sinalbin und Sinigrin haben gleiches molekulares Drehungsvermögen. Auf Grund seines Verhaltens wird dem Sinalbin folgende Constitutionsformel gegeben:

$$C\begin{cases} O.SO_2.O.C_{16}H_{24}NO_5 \\ S.C_6H_{11}O_5 \\ N.CH_2.C_6H_4.OH(1.4) \end{cases}$$

Ld.

J. Gadamer. Ueber das Sinigrin [1]). — Die von Will und Körner [2]) stammende Formel des *Sinigrins*, $C_{10}H_{18}NS_2KO_{10}$, enthält noch 1 Mol. Krystallwasser, das im Vacuum bei 98,5° entweicht, daher die richtige Formel $C_{10}H_{16}NS_2KO_9 + H_2O$. Demnach erfolgt die Spaltung durch Myrosin unter Wasseraufnahme. Bei dieser Spaltung entsteht aufser Allylsenföl, Zucker, saurem schwefelsaurem Kalium, Allylcyanid und Schwefel auch etwas Schwefelkohlenstoff, letzterer durch die Einwirkung von Wasser auf das nascirende Senföl. Die Wirkung des Myrosins wird durch das saure schwefelsaure Kalium beeinträchtigt, doch kann der nachtheilige Einflufs durch vorsichtige Neutralisation behoben werden. Die Spaltung des Sinigrins durch Silbernitrat verläuft wie folgt: $C_{10}H_{16}NKS_2O_9 + 2AgNO_3 + H_2O = C_4H_5NAg_2S_2O_4 + C_6H_{12}O_6 + KNO_3 + HNO_3$. Die dabei entstehende Silberverbindung ist das Salz der zweibasischen Säure $C_4H_5NS_2O_4.H_2$, welche wegen ihrer Unbeständigkeit nicht isolirt werden kann. Nach dem Verhalten des Sinigrins einerseits zu Silbernitrat, andererseits zu Baryumhydroxyd und Chlorbaryum wird demselben folgende Constitutionsformel beigelegt:

$$\begin{array}{c} KO.SO_2.O.C.S.C_6H_{11}O_5 \\ \ddot{} \\ N.C_3H_5 \end{array}$$

als hypothetische Grundsubstanz wäre eine *Allyliminooxythiokohlensäure* anzunehmen. *Ld.*

Olivier de Rawton. Sur la composition de l'avoine [3]). — Das Pericarp des *Hafers* enthält wenigstens drei krystallisirbare Körper, einer davon ist das *Vanillinglycosid*. Es scheint, dafs dies das stimulirende Princip des Hafers ist. *Ld.*

Bitterstoffe.

E. Léger. Sur les aloïnes [4]). — Man kann alle bekannten *Aloine* in zwei Gruppen abtheilen, die eine enthält *Barbaloin*

---

[1]) Ber. 30, 2322—2327; Arch. Pharm. 235, 44—83. — [2]) Ann. Chem. 125, 257 ff. — [3]) Compt. rend. 125, 797. — [4]) Daselbst, S. 185—188.

Socaloin, *Zanaloin* und *Curacaloin*, die andere nur das *Nataloin*. Es ist wohl möglich, dafs die vier Aloine der ersten Gruppe identisch sind. Ueber die Zusammensetzung des Barbaloins besteht noch grofse Unsicherheit, vielleicht in Folge der leichten Veränderlichkeit desselben durch Alkalien und selbst durch Wasser. Es wurde daher bei der Darstellung des Barbaloins die Verwendung des Wassers ausgeschlossen und die Aloë mit Aceton und etwas Eisessig ausgezogen. Das Barbaloin, aus Methylalkohol wiederholt umkrystallisirt, enthält nur 1 Mol. Krystallwasser, $C_{16}H_{16}O_7 + H_2O$; aus Wasser umkrystallisirt, enthält es 3 Mol. Krystallwasser. Von Derivaten wurden dargestellt: *Dibenzoylbarbaloin* und *Diacetylbarbaloin*. Aus den Mutterlaugen wurde ein in Blättchen krystallisirendes Aloin gewonnen, welches mit dem Barbaloin isomer zu sein scheint. Aus der Existenz der beiden Barbaloine mit verschiedenem Krystallwassergehalte lassen sich die verschiedenen Angaben über den Krystallwassergehalt erklären. Socaloin und Zanaloin könnten Gemische dieser beiden Aloine sein. *Ld.*

G. L. Schäfer. Bestimmung von Aloin in Aloë [1]. — Das Verfahren beruht auf der Eigenschaft des Aloins, aus ammoniakalischer Lösung, durch alkalische Erden, als schwer lösliche Verbindung auszufallen, die, mit Säuren zerlegt, Aloin liefert. 50 g Aloë werden mit 300 g heifsem Wasser unter Zusatz von etwas Salzsäure behandelt, nach dem Erkalten wird vom Harz getrennt, mit Salmiakgeist vermischt und der durch Zusatz von 15 g Chlorcalcium gefällte Aloinkalk abgeprefst oder centrifugirt, hierauf mit einem kleinen Ueberschufs von Salzsäure verrieben. Das Gemisch von Aloin und Chlorcalcium wird aus möglichst wenig heifsem Wasser durch Eiskühlung krystallisirt. *Bl.*

Hans Meyer. Ueber das Cantharidin [2]. — Untersuchungen über die Constitution des *Cantharidins* haben folgende Ergebnisse geliefert: 1. das Cantharidin bietet die Kriterien einer vollkommen gesättigten Substanz. Es enthält einen völlig hydrirten Benzolkern mit Orthosubstituenten; 2. es enthält eine freie Carboxylgruppe und einen Lactonring; 3. dementsprechend liefert es einen Dimethylester; 4. das durch Sprengung der Lactongruppe entstehende Hydroxyl ist an ein tertiäres Kohlenstoffatom gebunden; 5. das Cantharidin enthält keine Ketongruppe, die Derivate mit Phenylhydrazin und Hydroxylamin sind als Hydrazide, resp. Oxyimide aufzufassen. Auf Grund dieser Thatsachen wird folgende Constitutionsformel für das Cantharidin aufgestellt:

---

[1] Pharm. Zeitg. 1897, S. 95. — [2] Monatsh. Chem. 18, 393—410.

```
              CH
        CH₂ /  |  \ C—CH₂—COOH
           |  CH₂ |  \
           |      |   >O
        CH₂ \   \ C—CO
              CH₂
```

Ld.

Johannes Mörbitz. Zur Kenntnifs der würzenden Bestandtheile von Capsicum annuum L. und Capsicum fastigiatum Bl. [1]). — Nach einer Zusammenstellung der bisher ausgeführten Untersuchungen über die scharfe Substanz von *Capsicum annuum* und *C. fastigiatum* theilt Mörbitz mit, dafs es ihm nicht gelungen ist, nach den bis jetzt beschriebenen Methoden aus dem Capsicum annuum einen charakteristischen Körper abzuscheiden, der als Träger des scharfen Principes gelten könnte. Dagegen hat er aus Capsicum fastigiatum nach einem eigenen Verfahren einen krystallisirten Körper dargestellt, welcher die Ursache des scharfen Geschmackes der Capsicumfrüchte ist. Dieser Körper ist nach der Formel $C_{35}H_{54}N_3O_4$ zusammengesetzt, demnach von dem *Capsaicin* von Thresh verschieden. Mörbitz nennt die von ihm gewonnene scharfe Substanz *Capsacutin*. Selbst bei einer Verdünnung der wässerigen Lösung von 1:6000000 ist der scharfe Geschmack des Capsacutins noch wahrzunehmen. *Ld.*

A. Berg. Sur le mode de formation de l'élatérine dans l'ecballium élatérium [2]). — In dem Safte der Früchte von *Ecballium elaterium* ist ein Glycosid enthalten, welches durch die Wirkung eines gleichfalls in diesem Safte enthaltenen löslichen Fermentes (*Elaterase*) gespalten wird in *Elaterin* und Zucker. *Ld.*

G. Daccomo u. G. Molagnini. Ueber Kosin und Koussin [3]). — Das von Merck in den Handel gebrachte *Kosin* besteht wenigstens aus zwei Substanzen, die eine davon ist leicht löslich in Alkohol, die andere, welche den gröfsten Theil des Handelspräparates bildet, ist in Alkohol weniger löslich, letztere ist nach der Formel $C_{22}H_{26}O_7$ zusammengesetzt und zeigt sich in ihrem Verhalten der *Filicinsäure* sehr ähnlich, sie enthält drei Hydroxylgruppen und wahrscheinlich eine Ketongruppe. *Ld.*

Richard Jos. Meyer. Ueber das Pikrotoxin [4]). — Das Pikrotoxin erhält man aus Alkohol rein in Form prismatischer,

---

[1]) Russ. Zeitschr. Pharm. 36, 299—301, 313—316, 327—331, 341—346, 369—374. — [2]) Bull. soc. chim [3] 17, 85—88. — [3]) Chemikerzeit 21, Ref. 267—268; Russ. Zeitschr. Pharm. 36, Ref. 665—667. — [4]) Ber. d. deutsch. pharm. Gesellsch. 7, 16—21; Ref.: Chem. Centr. 68, I, 500—501.

weifser Nadeln, Schmelzp. 199 bis 200°; leicht löslich in Wasser, Alkohol und Alkalien. Durch siedendes Benzol oder Chloroform zerfällt das Pikrotoxin in Pikrotin und Pikrotoxinin. Nach Barth und Kretschy ist daher das Pikrotoxin keine chemische Verbindung, E. Schmidt ist entgegengesetzter Ansicht. Zur Entscheidung dieser Frage wurde die Molekulargewichtsbestimmung ausgeführt. Dieselbe ergab die Zahlen 200 bis 230°, während sich für die bisher für Pikrotoxin angenommene Formel $C_{30}H_{34}O_{13}$ der Werth 603 berechnet. Das Pikrotoxin ist also offenbar in Eisessiglösung, worin die Bestimmung ausgeführt wurde, in seine Bestandtheile zerfallen. Bei Versuchen, aus Pikrotoxin das Pikrotin quantitativ durch Zerstörung des Pikrotoxinins durch Aetzbaryt abzuscheiden, wurden stets nur 34 Proc. des angewandten Pikrotoxins an Pikrotin erhalten. Es ist deshalb die Annahme berechtigt, dafs das Pikrotoxin aus 1 Mol. Pikrotin und 2 Mol. Pikrotoxininen besteht: $(C_{15}H_{16}O_6)_2 . C_{15}H_{18}O_7 = C_{45}H_{50}O_{19}$. Für diese Formel spricht auch das gefundene Molekulargewicht, ferner der Umstand, dafs der Verfasser das Pikrotoxin erhielt, als er 2 Mol. Pikrotoxinin und 1 Mol. Pikrotin zusammen krystallisiren liefs. Schmidt dagegen erhielt das Product nicht, als er zur Krystallisation gleiche Moleküle Pikrotin und Pikrotoxinin benutzte. Demnach wäre Pikrotoxin nicht als chemische Verbindung, sondern als das Product zweier zusammen krystallisirender Verbindungen, vielleicht als eine Art „feste Lösung" zu betrachten. Dem Pikrotin kommt nach der Analyse seiner Derivate und nach dem gefundenen Molekulargewicht die Formel $C_{15}H_{16}O_6 + H_2O$ zu. *Bru.*

Alkaloide.

H. Pommerehne. Ueber Einwirkung des galvanischen Stromes auf einige Alkaloide [1]). — Anschliefsend an Oxydationsversuche des Aethyltheobromins sind vom Verfasser (auf Veranlassung von E. Schmidt) in mit verdünnter Schwefelsäure angesäuerter, wässeriger Lösung *Coffeïn* (2 g : 150 g Wasser), *Morphin* (1 g : 100 ccm) und analog *Chinin* der Elektrolyse unterworfen worden. Drei- bis viertägige Dauer derselben, Gülcher'sche Thermosäule als Stromquelle (ca. 4 Volt). *Coffeïn.* Am positiven Pol kaum bemerkbare, am negativen lebhafte Gasentwickelung, nach eintägiger Stromeinwirkung Ausscheidung von *Amalinsäure.* Die nach Schlufs

---

[1]) Arch. Pharm. 235, 364—368.

der Elektrolyse mit Chloroform ausgeschüttelte und bis auf ein rückständiges Volumen destillirte Flüssigkeit liefs *Ameisensäure* (Bleisalz, Reduction von $HgCl_2$ und $AgNO_3$) übergehen, das alkalisch gemachte rückständige Volumen ebenfalls destillirt *Methylamin* (alkohollösliches HCl-Salz, Platinsalzanalyse) und *Ammoniak*. Verfasser stellt demnach die Gleichung auf:

$$\underset{\text{Coffeïn}}{2\,C_8H_{10}N_4O_2} + 5\,H_2O + 3\,O = \underset{\text{Amalinsäure}}{C_{12}H_{14}N_4O_6} + 2\,NH_3 + 2\,NH_2CH_3 + 2\,CO_2.$$

Es wird Reduction des nicht beobachteten Kohlendioxyds zu Ameisensäure angenommen. — *Morphin.* An beiden Polen lebhafte Gasentwickelung, Gelb-, dann Braunfärbung der Lösung. Nach der Elektrolyse schied mehrtägiges Stehen der fast schwarzen Lösung nur *schwefelsaures Oxydimorphin* aus. *Chinin:* Deutliche Gasentwickelung an beiden Polen, Gelb- bis Braunfärbung der Lösung. Nach der Elektrolyse verdunstet, grüne, harzartige Masse, grofse Uebereinstimmung im Verhalten mit Thalleiochinon zeigend. *Sch.*

Vadam. Différenciation des alcaloïdes au moyen de leurs précipités microcrystallins [1]). — Die Niederschläge, welche zwölf verschiedene Reagentien mit den wichtigsten Alkaloiden geben, werden beschrieben. *Ld.*

Oechsner de Coninck. Action du tannin et d'autres derivés aromatiques sur quelques alcaloïdes et urées composées [2]). — Eine alkoholische Pyridinlösung wird weder durch trockenes Tannin noch durch alkoholische Tanninlösung gefällt, auf Zusatz von Wasser tritt jedoch Fällung ein; alkoholische Piperidinlösung wird durch trockenes Tannin nicht gefällt, durch alkoholische Tanninlösung wird sie jedoch gefällt. Aetherische Pyridinlösung wird weder durch trockenes Tannin, noch durch ätherische Tanninlösung gefällt, ätherische Piperidinlösung wird durch ätherische Tanninlösung gefällt. Gallussäure in wässeriger Lösung fällt Pyridinlösung nicht und färbt auch nicht, ebenso fällt sie Piperidinlösung nicht, färbt sie aber gelb. Pyrogallollösung fällt Pyridinlösung nicht, färbt sie langsam gelb, dagegen färbt sie Piperidinlösung sofort gelb, später braun. Pyrocatechin verändert Pyridinlösung nicht, Piperidinlösung färbt sie violett, dann rosa, zuletzt gelb. Hydrochinon verändert Pyridinlösung nicht, färbt aber Piperidinlösung gelb. Resorcin, Phloroglucin, Orcin verändern weder Pyridin noch Piperidin. Tannin erzeugt keine Fällungen in wässerigen,

---

[1]) Bull. soc. chim. [3] 17, Ref. 1045. — [2]) Compt. rend. 124, 562—563.

alkoholischen oder ätherischen Lösungen von Benzylharnstoff, Diphenylharnstoff, Phenylharnstoff, Methylharnstoff, Diphenylsulfoharnstoff. *Ld.*

Oechsner de Coninck. Action du tannin et de l'acide gallique sur quelques alcaloïdes[1]). — Alkoholische *Nicotin*lösung wird durch trockenes *Tannin* nicht gefällt, ebenso eine ätherische Nicotinlösung; dagegen fällt wässerige Tanninlösung wasserfreies Nicotin sofort, alkoholische Tanninlösung fällt sofort alkoholische Nicotinlösung. *Gallussäure* fällt weder trockenes Nicotin, noch dessen Lösung in Wasser, allmählich tritt im letzten Falle eine orangerothe Färbung auf. In reinem *Cicutin* oder dessen wässeriger Lösung erzeugt weder Gallussäure noch Tannin eine Fällung, wässerige Tanninlösung fällt sofort das wasserfreie Cicutin. *Ld.*

Oechsner de Coninck. Action du tannin sur quelques alcaloïdes[2]). — Versuche über die Einwirkung des *Tannins* auf *Pyridin*, *Piperidin* und *Nicotin* haben ergeben, daſs das Tannin, wenn es mit diesen Basen oder mit concentrirten Lösungen derselben vermischt wird, keine Fällung erzeugt; erst wenn man sowohl die Base als das Tannin in Wasser löst und diese Lösungen zusammenbringt, entsteht ein Niederschlag, der eine Verbindung der Base mit dem Tannin ist. Pyridin und Piperidin lassen sich durch ihr Verhalten gegen wässerige Tanninlösung unterscheiden. Die wässerige Lösung beider Basen wird durch Tanninlösung weiſs gefällt, die Pyridinlösung bleibt dann farblos, während sich die Piperidinlösung allmählich braun färbt. *Ld.*

S. Vreven. Ueber die Empfindlichkeit einiger Alkaloide gegen Marmé's Reagens[3]). — Verfasser bestimmt die Verdünnung, in der die wichtigsten Alkaloide mit dem Reagens noch eine geringe Fällung liefern. *Bl.*

E. Jahns. Ueber die Anwendung des Kaliumwismuthjodids zur Darstellung organischer Basen[4]). — Das *Kaliumwismuthjodid* ist sehr geeignet zur *Abscheidung von organischen Basen*, da es dieselben selbst aus sehr verdünnten Lösungen noch fällt. Man wendet zweckmäſsig das von Kraut[5]) angegebene Verfahren zur Darstellung dieses Reagens an. Man kann die Abscheidung der Basen entweder in den rohen, oder in den vorher mit Bleiessig gereinigten Pflanzenauszügen vornehmen. Unter Anwendung dieses Verfahrens wurde z. B. *Cholin* in folgenden Pflanzen gefunden:

---

[1]) Compt. rend. 124, 773—775. — [2]) Daselbst 125, 506—508. — [3]) Ann. de Pharm. 13, 145; Ref.: Chemikerzeit. 21, Rep. 116. — [4]) Arch. Pharm. 235, 151—156. — [5]) JB. f. 1881, S. 401 ff.

Flor. Chamomillae vulg. Herb. Millefolii, Herba Meliloti, Fol. Malvae, Herb. Cochleariae, Fruct. Anisi vulg., Cortex Sambuci, Sem. Robiniae Pseudacaciae, Capsella bursa pastoris, in den Samen von Lathyrus sativus und Lathyrus Cicera. *Ld.*

C. Kippenberger. Neue Beiträge zur Bestimmung von Alkaloiden in pharmaceutisch wichtigen Körpern [1]). — Verfasser recapitulirt die wichtigsten Resultate früherer Untersuchungen [2]), und ergänzt dieselben mit Rücksicht auf die Angriffe von Bekurts. Zunächst wird die Untersuchung von Gentianaextract sehr eingehend besprochen, dann schlägt Verfasser ein Verfahren zur allgemeinen Werthbestimmung narcotischer Extracte vor. Das zu untersuchende Extract wird in wenig säurehaltigem Wasser klar gelöst, und mit einer Lösung von Jod in viel Jodkalium gefällt, der ausgewaschene Niederschlag wird mit Aceton auf dem Filter gelöst, diese Lösung nach einander mit Kali und mit Säure übersättigt, mit Wasser verdünnt und zur Entfernung des Acetons mit Petroläther ausgeschüttelt. Die letzten Reste von Petroläther und Aceton werden durch Erwärmen entfernt, die erkaltete Säurelösung wird mit ein wenig Natriumthiosulfat versetzt, mit Soda oder Ammoniak übersättigt, worauf das Alkaloid mit Chloroform oder Aether entzogen wird. *Bl.*

J. Herzig und H. Meyer. Weitere Bestimmungen des Alkyls am Stickstoff [3]). — Die vor einiger Zeit publicirte Methode zur *quantitativen Bestimmung des Alkyls am Stickstoff* [4]) wurde technisch ergänzt und es wurden mit derselben weitere Bestimmungen ausgeführt: In der Gruppe des *Pilocarpins*. v. d. Moer hält das *Pilocarpin* für ein dihydrirtes Oxyderivat des *Cytisins;* das ist sicher nicht richtig, denn das Cytisin enthält kein Alkyl am Stickstoff, während sich im Pilocarpin eine Alkylgruppe nachweisen läfst. Die Methylbestimmung im *Pilocarpidin* ergab ein negatives Resultat, so dafs das Pilocarpin ein Methylderivat des Pilocarpidins sein kann. Im *Morphin* und *Apomorphin* wurde nur je eine Methylgruppe gefunden. *Bebirin* enthält eine Methoxylgruppe und eine Methylgruppe. *Corydalin* enthält ebenso wie *Berberin* kein Methyl am Stickstoff. *Scopolamin* enthält eine Methylgruppe, ebenso *Chelidonin*. *Morphothebaïnjodhydrat* enthält eine Methoxylgruppe und zwei Methylgruppen. *Stachhydrin* enthält zwei Methylgruppen, ebenso *Eserin*. Zum Schlusse wird an einem Beispiele gezeigt, dafs nach der geschilderten Methode,

[1]) Apoth.-Zeitg. 12, 459—460, 467—469. — [2]) Zeitschr. anal. Chem. 34, 294. — [3]) Monatsh. Chem. 18, 379—392. — [4]) Daselbst 15, 613.

wenn Umlagerung stattfindet, zu viel Methylgruppen gefunden werden können. *Ld.*

N. A. Orloff. Ueber die Darstellung von Rosendahl's Lappaconitin [1]). — Es wird ein Verfahren zur Abscheidung des *Lappaconitins* aus den Knollen von *Aconitum septentrionale* unter Verwendung von Mayer's Reagens beschrieben. *Ld.*

Wyndham R. Dunstan und Francis H. Carr. Contributions to our Knowledge of the Aconite Alkaloids. Part XIV. On Pseudoaconitine [2]). — Das aus der Wurzel von *Aconitum ferox* dargestellte *Pseudaconitin* krystallisirt in Formen des orthorhombischen Systems, es ist rechtsdrehend und nach der Formel $C_{36}H_{49}NO_{12}$ zusammengesetzt; von Salzen desselben wurden dargestellt und untersucht: die salzsaure, bromwasserstoffsaure, jodwasserstoffsaure und die salpetersaure Verbindung. Durch Hydrolyse wird das Pseudaconitin zerlegt in Essigsäure und *Veratrylpseudaconin*, dieses letztere ist linksdrehend, ist nach der Formel $C_{34}H_{47}NO_{11}, H_2O$ zusammengesetzt und bildet mit Bromwasserstoff, Salpetersäure, sowie mit Goldchlorid krystallisirte Verbindungen; es zerfällt weiter in *Veratrumsäure* und *Pseudaconin*, $C_{25}H_{39}NO_8$; dieses ist amorph, rechtsdrehend und giebt mit Salzsäure, Bromwasserstoff, Salpetersäure, Schwefelsäure, Goldchlorid amorphe Verbindungen. Das Pseudaconitin verliert beim Erhitzen Essigsäure und geht in *Pyropseudaconitin*, $C_{34}H_{45}NO_{10}$, über, welches amorph und nicht giftig ist. Die Ansicht Freund's [3]), dafs das Pseudaconin das Anhydrid des Aconins sei, kann nicht aufrecht erhalten bleiben. *Ld.*

E. Schulze und E. Winterstein. Ueber ein Spaltungsproduct des Arginins [4]). — Bei der Spaltung des *Arginins* entsteht neben Harnstoff *Ornithin*. Dem Arginin dürfte demnach die folgende Constitutionsformel zukommen:

$$\begin{array}{c} \quad NH_2 \qquad\qquad\qquad\qquad\quad NH_2 \\ NH:\dot{C}.NH.CH_2.CH_2.CH_2.\dot{C}H.COOH. \end{array}$$

Es wäre dann dem Glycocyamin und dem Kreatin verwandt und es ist vielleicht möglich, dasselbe aus Cyanamid und Ornithin synthetisch darzustellen. *Ld.*

Louis Merck. The present status of the hyoscine scopolamine question [5]). — Das von E. Merck in den Handel gebrachte

---

[1]) Russ. Zeitschr. Pharm. **36**, 213. — [2]) Chem. Soc. J. **71**, 350—359. — [3]) JB. f. 1896, S. 214 u. 1648. — [4]) Ber. **30**, 2879—2882. — [5]) Chem. Soc. Ind. J. **16**, 515—516.

Hyoscin ist identisch mit dem *Scopolamin*; es ist in den Laboratorien von E. Merck trotz Verarbeitung grofser Mengen von verschiedenen Solanaceen-Drogen bis jetzt nicht gelungen, eine Base von der Zusammensetzung $C_{17}H_{23}NO_3$ und den Eigenschaften des Hyoscins zu erhalten. Dagegen wurde aus *Duboisia myoporoides* eine dem Hyoscyamin und Atropin isomere Base gewonnen, nämlich das *Pseudohyoscyamin*, dessen Eigenschaften von denen des Hyoscins verschieden sind. Die in der Literatur vorhandene Angabe, dafs aus den Rückständen bei der Atropindarstellung aus Belladonnawurzel Scopolamin erhalten wird, kann nicht bestätigt werden. In Bezug auf die Frage, ob das inactive Scopolamin durch Einwirkung von ätzenden Alkalien aus der activen Base entsteht, wird mitgetheilt, dafs in Merck's Laboratorium in Darmstadt aus den Bilsenkrautsamen stets nur ein Scopolamin vom Drehungsvermögen 24 bis 25° erhalten wurde; nach den in diesem Laboratorium gemachten Erfahrungen scheint das Alkali keine Einwirkung auf das Drehungsvermögen der Base auszuüben. Es ist leicht möglich, dafs schon in der Scopoliawurzel zwei in ihrem optischen Verhalten verschiedene Basen existiren, die dann in dem daraus dargestellten Präparate beide enthalten sind. *Ld.*

Hooper Albert Dickinson Jowett. Some New Gold Salt of Hyoscine, Hyoscyamin and Atropine [1]). — Folgende Golddoppelsalze wurden dargestellt und untersucht: *Hyoscinhydrobromid-Goldchlorid*, $C_{17}H_{21}NO_4$, HBr, $AuCl_3$; *Hyoscin-Goldbromid*, $C_{17}H_{21}NO_4$, HBr, $AuBr_3$; *Hyoscyaminhydrobromid-Goldchlorid*, $C_{17}H_{23}NO_3$, HBr, $AuCl_3$; *Hyoscyamin-Goldbromid*, $C_{17}H_{23}NO_3$, HBr, $AuBr_3$; *Atropinhydrobromid-Goldchlorid*, $C_{17}H_{23}NO_3$, HBr, $AuCl_3$; *Atropin-Goldbromid*, $C_{17}H_{23}NO_3$, HBr, $AuBr_3$. Diese Salze können leicht dargestellt werden, sie sind gut definirt und können daher zur Identificirung benutzt werden. *Ld.*

S. Vreven. Neues Verfahren zur Unterscheidung von Atropin und Hyoscyamin [2]). — Dieses Verfahren ist darauf gegründet, dafs die mit Schwefelsäure angesäuerten Lösungen des *Atropins* und *Hyoscyamins* mit Marmé's Reagens (5 g Jodkalium, 2,5 g Jodcadmium mit Wasser auf 50 ccm gelöst) krystallinische Ausscheidungen geben, die unter dem Mikroskop zur Unterscheidung der beiden Alkaloide verwendet werden können; bei einem Gemenge der beiden Alkaloide wird die Unterscheidung allerdings sehr schwer. Das Verfahren wurde auch zur Erkennung von Atropin und Hyoscyamin im Harne verwendet. *Ld.*

---

[1]) Chem. Soc. J. 71, 679—682. — [2]) Chemikerzeit. 21, Rep. 308.

P. Soltsien. Zum Nachweis des Atropins in Leichen [1]. — Während der aus Niere, Milz und Leber eines mit Atropin vergifteten Kindes isolirte, die Alkaloidreactionen gebende, sehr geringe Rückstand weder die Vitali'sche Atropinreaction lieferte, noch mydriatische Wirkung zeigte, ergab der Alkaloidrückstand aus dem Harn stark mydriatische Wirkung, während auch hier die Vitali'sche Probe versagte. Hieraus folgt die Wichtigkeit der Harnuntersuchung und die gröfsere Zuverlässigkeit der Prüfung auf mydriatische Wirkung, gegenüber der empfindlichen Vitali'schen Reaction. *Bl.*

Felice Garelli. Experienze a determinare la costituzione della tropanina e della granatanina per via crioscopica [2]. — Kryoskopische Bestimmungen mit *Granatanin* und *Tropanin* in Naphtalin, Benzol und Diphenyl als Lösungsmittel haben ergeben, dafs die Lösungen der beiden Substanzen im Naphtalin abnormal erstarren. Dieses Verhalten wird als eine Stütze für die von Merling, sowie von Ciamician und Silber aufgestellten Constitutionsformeln betrachtet. *Ld.*

C. Harries. Ueber einige Tropeïne der Triacetonaminreihe [3]. — Die beiden *Vinyldiacetonalkamine*, von denen das eine als labile, das andere als stabile Form auftritt, bilden die Grundlage für den Aufbau von Verbindungen, die den *Tropeïnen* und ψ-Tropeïnen in jeder Beziehung ähnlich sind. Dieselben wurden mit Methyljodid in die ν-Methylderivate übergeführt, die methylirten Alkamine mittelst Mandelsäure und verdünnter Salzsäure in die zugehörigen Derivate übergeführt, wobei sich ergab, dafs das Mandelsäurealkaloid der stabilen Reihe physiologisch inactiv, das der labilen Reihe dagegen physiologisch activ ist, indem es ausgesprochene Mydriasis erzeugt. Dieses mit der Speculation in Einklang stehende Ergebnifs macht es immer wahrscheinlicher, dafs auch im Tropin und ψ-Tropin die Hydroxylgruppe sich im Piperidinkern in einer ähnlichen Stellung gegenüber der Stickstoffgruppe befindet. *Ld.*

J. J. L. van Rijn. Das Carpaïn [4]. — Das aus den Blättern von *Carica papaya* dargestellte Alkaloid *Carpaïn* hat die Zusammensetzung $C_{14}H_{25}NO_2$, dasselbe enthält die Hydroxylgruppe. Beim Oxydiren des Carpaïns in saurer Lösung entsteht eine stickstofffreie Säure, Ammoniak und eine stickstoffhaltige Säure. Rijn

[1] Zeitschr. öffentl. Chem. 3, 115—116; Ref.: Chem. Centr. 68, I, 1002. — [2] Gazz. chim. ital. 27, I, 384—388. — [3] Ann. Chem. 296, 328—343. — [4] Arch. Pharm. 235, 332—342.

fand in den Papayablättern auch ein Glycosid, das er *Carposid* nennt. *Ld.*

J. J. L. van Rijn. Carpaïn [1]. II. Mittheilung [2]. — Die Abhandlung enthält zunächst die krystallographische Beschreibung des *Carpaïns* und mehrerer Verbindungen desselben, sodann die Formel des Carpaïns: $C_{14}H_{25}NO_2$, die Darstellung des *Methylcarpaïns*, $C_{14}H_{24}(CH_3)NO_2$. Carpaïn wird durch Erhitzen mit Salzsäure oder Barytwasser in nicht näher charakterisirte Körper gespalten, durch Oxydation mit Kaliumpermanganat liefert es ein Gemenge von Substanzen, die nicht rein erhalten wurden. Aus den *Papayablättern* wurde ein krystallisirtes Glycosid erhalten, welches nicht die Eigenschaften des Saponins zeigt. *Ld.*

N. Orloff. Ueber das Verhalten von Kaliumjodid gegenüber den Salzen des Chelidonins und Chelerythrins [3]. — Saure Lösungen von *Chelidonin* und *Chelerythrin* werden durch Jodkalium gefällt, erstere hellgelb, letztere roth. *Ld.*

Arthur Tyrer. Ueber das Chelidonin [4]. — Es wurden folgende Verbindungen des *Chelidonins* dargestellt: *Chelidoninhydrobromid*, $C_{20}H_{19}NO_5$, HBr; *Chelidoninphosphat*, $C_{20}H_{19}NO_5$, H_3PO_4; *Monoacetyl-Chelidonin*, $C_{20}H_{18}(C_2H_3O)NO_5$; *Monobenzoyl-Chelidonin*, $C_{20}H_{18}(C_7H_5O)NO_5$; *Chelidonoxim*, $C_{20}H_{19}NO_4.N.OH$. *Ld.*

A. Christensen. Ueber die Reaction zwischen Herapathit und kohlensaurem Baryt in verdünntem Alkohol [5]. — Carey Lea [6] hat zum Nachweis freier Säure in Lösung ein Reagens angewendet, das aus *Herapathit*, Baryumcarbonat und 70 proc. Alkohol dargestellt wird; es findet bei der Einwirkung beider Verbindungen schwache Kohlensäureentwickelung statt und die klare Lösung hinterläfst nach dem freiwilligen Verdunsten einen firnifsartigen Rückstand ohne Andeutung von Krystallisation; setzt man aber nur eine Spur freier Schwefelsäure zu, so entsteht beim Eindampfen ein blauschwarzes Häutchen und man kann durch das Mikroskop leicht Herapathitkrystalle erkennen. Die Reaction zwischen Herapathit und Baryumcarbonat ist nicht klargestellt worden; Carey Lea erwähnt nur, dafs eine Art Base entsteht, dafs das Herapathitmolekül in der Lösung nicht zerlegt ist und er meint, die von Jörgensen für Herapathit gegebene Formel $2(\text{Chinin})_2H_2SO_4.H_2SO_4.2HJ.J_4$ sei zu bezweifeln. Christensen

[1] Nederl. Tijdschr. Pharm. 9, 47—63. — [2] JB. f. 1893, S. 1608. — [3] Russ. Zeitschr. Pharm. 36, 214. — [4] Chemikerzeit. 21, Rep. 172. — [5] Zeitschr. anorg. Chem. 14, 297—301. — [6] JB. f. 1893, S. 50.

bestreitet dies, der chemische Procefs läfst sich gerade durch Jörgensen's Formel erläutern; in der Lösung ist keine Base entstanden, sie reagirt neutral und enthält ein Chininperjodid. Nach der zweifellos richtigen Formel Jörgensen's ist Herapathit ein Acidperjodid. Schon 1890 [1]) wurde gezeigt, dafs die mit Thiosulfat entfärbte Herapathitlösung aus Kaliumjodat und Jodkalium eben so viel Jod ausscheidet, als sie ursprünglich als färbendes Jod enthielt. Dies stimmt mit Jörgensen's Formel, da 1 Mol. Schwefelsäure und 2 Mol. Jodwasserstoff 4 At. Jod aus Jodat und Jodid frei machen müssen. Nach Behandeln des Herapathits mit Baryumcarbonat ist die Lösung neutral, denn sie scheidet nach der Entfärbung mit Thiosulfat aus Jodkalium und Kaliumjodat kein Jod ab. Es wurde ferner gezeigt, dafs man freie Alkaloide genau bestimmen kann, wenn man sie in verdünntem Weingeist löst, eine abgemessene Säuremenge zusetzt und den Ueberschufs mit Jodkalium und Kaliumjodat titrirt; hierbei zeigt sich ein Tropfen $^1/_{10}$-Normal-Schwefelsäure, daher ist die Flüssigkeit neutral. Der kohlensaure Baryt hat also vier Säureäquivalente des Herapathitmoleküls neutralisirt, zu gleicher Zeit hat sich ein Chininsulfatmolekül mit Baryumjodid umgesetzt, so dafs die Lösung nun $(Chinin)_2 H_2SO_4 + 2(Chinin HJ . J_2)$ enthält. Das letzte Schwefelsäuremolekül läfst sich nur durch andauerndes Schütteln mit kohlensaurem Baryt entfernen, dabei wird aber Jod durch den Weingeist zu Jodwasserstoff reducirt, der die Schwefelsäure ersetzt. Nähere Untersuchung ergab, dafs für je 4 Aeq. des färbenden Jods, die Jodwasserstoff gebildet hatten, 5 Aeq. Schwefelsäure ersetzt waren oder 5 Chininäquivalente gesättigt, indem die Flüssigkeit fortwährend neutral blieb; 4 At. Jod erzeugen eben 1 Mol. Essigsäure aus Alkohol und dies bindet ein Fünftel des Chinins. Man hat demnach: $4J_2 + 2CH_3.CH_2OH + 5$ Chinin $.H_2SO_4 + 5BaCO_3 = 5BaSO_4 + 8$ Chinin $JH + 2$ Chinin $CH_3 .COOH + 5CO_2 + 3H_2O$. In den meisten Fällen wurde dasselbe Resultat, wie mit der Herapathitlösung, mit einer verdünnten Auflösung von Jodkalium und Kaliumjodat erzielt; ist das Sulfat im ungespaltenen Zustande vorhanden, so erfolgt keine Färbung, im entgegengesetzten Falle wird Jod ausgeschieden; Lösungen der Alaune (Chromalaun ausgenommen), saure schwefelsaure Alkalien wurden stark braun gefärbt, die Sulfate der Alkaloide, Zinksulfat, Mangansulfat u. s. w. wurden nicht gefärbt. *Ld.*

Zimmer u. Co. Verfahren zur Herstellung neuer Chinin-

[1]) JB. f. 1890, S. 2525.

und Cinchonidinpräparate [1]). D. R.-P. Nr. 91370 vom 18. December 1895. — Geschmacklose, chlorfreie, stark basisch reagirende Chininpräparate erhält man durch Einwirkung von Chlorameisensäurealkylester auf wasserfreies oder wasserhaltiges Chinin; es entstehen *Carbonsäurealkylester des Chinins* von der allgemeinen Zusammensetzung: $C_{20}H_{23}N_2O_2.CO.OC_nH_{2n+1}$. In gleicher Weise erhält man auch die *Carbonsäurealkylester des Cinchonidins*. *Ld.*

Vereinigte Chininfabriken Zimmer u. Co. Chlorkohlensäureäther des Chinins [2]). D. R.-P. Nr. 90848. — Durch Einwirkung von Phosgengas auf Chinin entsteht das *Chlorcarbonylchinin* nach der Gleichung: $COCl_2 + 2C_{20}H_{24}N_2O_2 = Cl-CO-C_{20}H_{23}N_2O_2 + C_{20}H_{24}N_2O_2.HCl$. Das Präparat ist frei von bitterem Geschmack. *Ld.*

Albert Weller. Zur Chininprüfung [3]). — Verfasser kritisirt die von Kubli beschriebene Methode zur Prüfung des Chininsulfates, die sogenannte Wasser- oder Carbodioxydprobe, und weist darauf hin, was auch von verschiedenen anderen Autoren schon geschehen ist, dafs die Wasserprobe keine Vorzüge vor der Ammoniakprobe besitze. Nach Hesse erklären sich die grofsen Differenzen bei der Wasserprobe dadurch, dafs er annimmt, Chininsulfat trete in zwei Modificationen auf, von denen die eine einen höheren, die andere einen niederen Titer zeige. Beide Formen können unter bisher noch nicht genau festgestellten Umständen in einander übergehen und daher zu den Unsicherheiten der Methode Anlafs geben. Verfasser weist dann darauf hin, dafs auch der Ammoniakprobe eine gewisse Unsicherheit noch anhafte, dafs sie aber trotz alledem bei Weitem sicherer als die Wasserprobe sei. Der Vorschlag von Kubli, bei der Prüfung von Chinin muriaticum zur Ueberführung des letzteren in Chininsulfat an Stelle von officinellem Glaubersalz wasserfreies Natriumsulfat zu verwenden, ist nach Ansicht des Verfassers keine Verbesserung, auch wendet sich Verfasser gegen eine Bemerkung Kubli's, dafs das bei der Prüfung von salzsaurem Chinin nach der Methode Kerner-Weller zur Ueberführung des Hydrochlorids in Sulfat zugesetzte überschüssige Glaubersalz sowie das bei der Umsetzung gebildete Chlornatrium von Einflufs auf das Resultat sein können und dafs hierauf Kerner und Weller nicht Rücksicht genommen. Zum Schlufs betont Verfasser noch, dafs die in der Pharm. Nederl. III vorgeschriebene Prüfung für Chinin hydrochloricum in

[1]) Patentbl. 18, 224. — [2]) Zeitschr. angew. Chem. 1897, S. 164. — [3]) Pharm. Zeitg. 42, 344—346.

ihrer jetzigen Fassung nicht vom Verfasser und Kerner herrührt und dafs es nach dieser Fassung absolut unmöglich sein wird, ein Chinin hydrochl. darzustellen, das der Pharm. Nederl. III entsprechen dürfte. *Tr.*

Melchior Kubli. Beitrag zur Prüfung des Chinins [1]). — Kubli kritisirt die Ausführungen von Hesse und hält alle seine Angaben aufrecht. *Ld.*

O. Hesse. Zur Prüfung des Chinins [2]). — Kubli [3]) hatte die gegen seine Chininproben von Hesse gemachten Einwendungen als unzutreffend bezeichnet. Hesse hält nun an der Hand von Untersuchungsresultaten seine Einwendungen aufrecht. *Ld.*

J. E. de Vrij. Prüfung der Reinheit von Chininsalzen [4]). — Zu einer heifsen Lösung von 1 g in 40 ccm Wasser werden 6 ccm 5 proc. Kaliummonochromatlösung zugefügt. Nach Abkühlung wird filtrirt und das Filtrat mit einigen Tropfen Aetznatron über Nacht stehen gelassen. Bei reinem Chinin entsteht kein Niederschlag, während mit Nebenalkaloiden (deren Chromate durchaus löslicher sind als Chininchromat) verunreinigtes mehr oder weniger Niederschlag abscheidet. *Bl.*

L. de Koning. Abänderung der Chromatmethode von de Vrij [5]). — Durch die vom Verfasser vorgeschlagene Abänderung soll etwa vorhandenes Cupreïn nachgewiesen werden. Man löst 2 g der Probe in 80 ccm heifsem Wasser und versetzt dann mit 12 ccm einer 5 proc. Kaliumchromatlösung, worauf das Chinin fast vollständig ausfällt. Nach dem Erkalten wird filtrirt und mit 5 ccm 10 proc. Sodalösung versetzt. Ein sofortiger Niederschlag zeigt Nebenalkaloide an. Cupreïn dagegen bleibt gelöst. Man filtrirt, schüttelt mit Chloroform die letzten Spuren von Chinin und Chinidin aus, dann giebt man 2 g Chlorammonium zu und extrahirt wieder mit Chloroform. Der Chloroformrückstand enthält das Cupreïn, welches sich in verdünnter Schwefelsäure ohne Fluorescenz lösen mufs. *Mt.*

F. S. Hyde. Modification der Thalleochinprobe auf Chinin [6]). — Die mit einem Tropfen verdünnter Schwefelsäure angesäuerte Probe wird statt mit Chlorwasser tropfenweise bis zum Verschwinden der Fluorescenz mit klarer Chlorkalklösung versetzt. Auf Zusatz weniger Tropfen Ammoniak erscheint die smaragd-

---

[1]) Arch. Pharm. 235, 619—633. — [2]) Daselbst, S. 114—125. — [3]) Daselbst 234, 570. — [4]) Chem. Soc. Ind. J. 16, 165. — [5]) Nederl. Tijdschr. Pharm. 9, 97—98; Chem. Centr. 68, I, 1252—1253. — [6]) Amer. Chem. Soc. J. 19, 331—332.

grüne Reaction. Zusatz von verdünnter Schwefelsäure verwandelt das Grün in Blutroth. *Bl.*

E. Blaise. Farbreactionen des Chinins [1]). — Verfasser bringt ebenfalls eine Modification der Ausführung der Thalleochinproben. *Bl.*

Zd. H. Skraup. Ueber die Umlagerung des Cinchonins durch Säuren [2]). — Wahrscheinlich beruht der chemische Unterschied zwischen dem *Cinchonin* und seinen Isomeren auf stereochemischen Differenzen, es liegen deshalb Verhältnisse vor, auf welche Wislicenus' Hypothese anwendbar ist, welche die Umlagerungen durch die Annahme intermediärer Additionsproducte erklärt. Aus salzsaurem Cinchonin wurden 25 bis 29 Proc. Cinchonin in die additionelle Verbindung umgewandelt, der Rest in *Pseudo-* und *Isocinchonin.* Ist Hydrochlorcinchonin die Zwischenform von Cinchonin einerseits und Pseudo- resp. Isocinchonin andererseits, so müfste es, denselben Bedingungen ausgesetzt, welche bei der gleichzeitigen Entstehung der genannten Verbindungen obwalten, sich in dem beobachteten Verhältnisse unter Salzsäureabspaltung in die Isomeren des Cinchonins umwandeln lassen. Der Versuch hat gelehrt, dafs das Additionsproduct unter diesen Bedingungen nur zum sehr geringen Theil verändert wird und darum kann man es als Zwischenform nicht annehmen; die Umlagerung verläuft zum grofsen Theil nicht in Folge vorhergehender Addition, sondern geht mit dieser parallel. Um Anhaltspunkte zu gewinnen, ob überhaupt ein Zusammenhang zwischen Addition und Umlagerung besteht, wurde die Umlagerung des *Cinchotins* versucht. Dasselbe bleibt unter den Bedingungen, die Cinchonin leicht umlagern, unverändert. Da im Cinchotin die doppelte Bindung fehlt, die im Cinchonin angenommen werden mufs, so liegt es nahe, die Umlagerung des Cinchonins mit seiner Doppelbindung in Zusammenhang zu bringen und mit der Maleïnsäure zu vergleichen. *Ld.*

B. H. Paul und A. J. Cownley. The alleged conversion of Cinchonine into Cinchonidine [3]). — Bei der Wiederholung der Arbeit von Koenigs und Husmann [4]), *Cinchonin* durch Erhitzen mit einer Lösung von Aetzkali in Amylalkohol in *Cinchonidin* umzuwandeln, wurde diese von den Letzteren behauptete Umwandlung nicht beobachtet; es wird daher angenommen, dafs

---

[1]) Rép. de Pharm. 1897, S. 173; Ref.: Russ. Zeitschr. Pharm. 36, 355. — [2]) Monatsh. Chem. 18, 411—417. — [3]) Pharm. J. 1897, S. 141. — [4]) JB. f. 1896, S. 221 u. 1671.

Koenigs und Husmann ein nicht ganz reines Cinchonin zu ihren Versuchen verwendet haben. *Ld.*

Vereinigte Chininfabriken Zimmer u. Co., Frankfurt a. M. Verfahren zur Herstellung des Chlorkohlensäureäthers des Cinchonidins [1]). D. R.-P. Nr. 93 698, Zusatz zum D. R.-P. Nr. 90 848. — Durch Einwirkung von Phosgen auf Cinchonidin entsteht der Chlorkohlensäureäther des Cinchonins, der in farblosen, geschmacklosen, bei 191° schmelzenden Nadeln krystallisirt. *Ld.*

F. Roques. Recherches sur la cinchonicine [2]). — Während bisher das *Cinchonicin* nur als eine harzige, amorphe Substanz bekannt war, hat Roques dasselbe sowohl aus dem *Cinchonin*, als auch aus dem Cinchonidin durch die Wirkung der Wärme im krystallisirten Zustande erhalten; die krystallisirte Base zeigt alle Reactionen und allgemeinen Eigenschaften, welche dem Cinchonicin von früheren Autoren zugeschrieben wurden; ihr Drehungsvermögen liegt in der Mitte von dem des Cinchonins und von dem des Cinchonidins. Es wurden folgende Derivate des krystallisirten Cinchonicins dargestellt: ein basisches Nitrat, das neutrale Nitrat, das neutrale bernsteinsaure Salz, die Chlorzink- und Chlorcadmiumdoppelverbindung, das Chlormethylat, das Jodmethylat, das Bromäthylat und das Jodäthylat. *Ld.*

Oechsner de Coninck. Solubilité de l'ecgonine [3]). — Die *Löslichkeit des Ecgonins* in verschiedenen Flüssigkeiten wurde untersucht. *Ld.*

E. Täuber. Holocaïn [4]). — Dieses ist *p-Diäthoxyäthenyloidiphenylamidin* und wird als locales Anästheticum angewendet. *Ld.*

E. Kennert. Ueber Holocaïn [5]). — Das *Holocaïn* schmilzt bei 117°, es wird durch Permanganat leicht oxydirt; seine Lösungen werden durch Natriumhypochlorit fleischfarben und es scheidet sich ein violetter Niederschlag aus, der sich in Aether zu einer burgunderrothen Flüssigkeit löst, die nach einiger Zeit dunkelgrün wird. Diese Reaction ist charakteristisch für Holocaïn und ein Unterschied von Cocaïn und Eucaïn. Beim Erhitzen mit Salzsäure unter Druck wird das Holocaïn gespalten, wobei sich *Phenetidin* bildet. *Ld.*

Das der chemischen Fabrik auf Actien (vorm. E. Schering) in Berlin [6]) durch D. R.-P. Nr. 91 711 vom 25. März 1896 patentirte

---

[1]) Patentbl. 18, 608. — [2]) Ann. chim. phys. [7] 10, 234—288. — [3]) Compt. rend. 124, 1159—1160. — [4]) Therap. Monatsh. 11, Ref. 216—217; Chem. Centr. 68, I, 1100. — [5]) Apoth.-Zeitg. 12, 519—520. — [6]) Patentbl. 18, 272.

Verfahren zur *Darstellung eines p-Oxypiperidincarbonsäurederivates aus Tropinon* besteht darin, dafs, ebenso wie gemäfs den Patenten Nr. 91121 und 91122 Triacetonamin und analog constituirte Derivate des γ-Piperidons Blausäure zu addiren im Stande sind und die hierbei gebildeten Cyanhydrine (Nitrile) sich zu den entsprechenden Oxysäuren verseifen lassen, auch das *Tropinon* als Derivat eines Piperidons Blausäure anlagert, und das hierbei entstehende Cyanhydrin zu einer Oxysäure verseift wird, welche aufserordentliche Aehnlichkeit und gleiche Zusammensetzung mit dem Ecgonin besitzt. *Wt.*

R. Willstätter[1]) veröffentlichte eine Untersuchung über das Hydroecgonidin. Er erhielt das *Hydroecgonidin* (*Dihydroanhydroecgonin*), $C_9H_{15}NO_2$, durch Reduction von Anhydroecgonin mit Amylalkohol (100 ccm) und Natrium (20 g) in der Siedehitze. Sobald die Reaction träge wird und festes Natriumamylat sich abscheidet, wird die Auflösung des Natriums durch Zusatz von heifsem Amylalkohol in vier Portionen von 400 ccm gefördert. Nach beendeter Auflösung des Natriums wird die etwa auf 80° abgekühlte Flüssigkeit mit ca. 200 ccm 20 proc. Salzsäure, dann mit der gleichen Menge Wasser durchgeschüttelt, die wässerig salzsaure Lösung von dem Amylalkohol getrennt, zur Trockne eingedampft, und aus dem aus Chlornatrium und salzsaurem Hydroecgonidin bestehenden Rückstande durch Extraction mit Alkohol das Hydroecgonidinchlorhydrat gewonnen. Zur Darstellung des freien Hydroecgonidins wird das Chlorhydrat entweder in den Aethyläther übergeführt und dieser durch Erhitzen mit Wasser im Autoclaven verseift, oder das Chlorhydrat wird mit gefälltem Silberoxyd zersetzt. Statt des freien Anhydroecgonins kann man auch zur Reduction den Aethyläther verwenden, aber nicht das Chlorhydrat. Letzteres wird von Natrium in äthyl- oder amylalkoholischer Lösung nicht angegriffen. Das freie *Hydroecgonidin*, $C_9H_{15}NO_2$, enthält im lufttrockenen Zustande $^1/_2$ Mol. Krystallwasser, welches es bei 105° verliert. Im wasserfreien Zustande schmilzt es bei 200° und krystallisirt aus Alkohol in Krystallwarzen und aus Prismen bestehenden Büscheln. Es ist im wasserfreien Zustande äufserst hygroskopisch, löst sich äufserst leicht in Wasser, sehr leicht in Alkohol und Chloroform und ist in Essigäther und Aceton in der Wärme sehr schwer, in der Kälte nicht und ebenfalls in Aether nicht löslich. Während Ecgonin und Anhydroecgonin optisch activ sind, ist das Hydroecgonidin optisch inactiv. Die wässerige Lösung

[1]) Ber. 30, 702—721.

des Hydroecgonidins besitzt einen schwach süfslich bitteren Geschmack und zeigt neutrale Reaction. Sie giebt mit Phosphormolybdänsäure einen gelblichen, flockigen, in Alkohol und Salzsäure leicht löslichen Niederschlag, dagegen mit Pikrinsäure, Quecksilberchlorid, Jodjodkaliumlösung und Gerbsäure keine Niederschläge. Die schwefelsaure Lösung des Hydroecgonidins bleibt auf Zusatz eines Tropfens Kaliumpermanganatlösung stundenlang roth gefärbt, während Anhydroecgonin sofort Kaliumpermanganat reducirt. Endlich sei noch erwähnt, dafs das Hydroecgonidin weder durch Natriumamalgam, noch durch Zinn und Salzsäure aus dem Anhydroecgonin gewonnen werden kann. Das *Chlorhydrat*, $C_9H_{15}NO_2 . HCl$, krystallisirt in durchsichtigen, glänzenden, rechteckigen, bei 234 bis 236° schmelzenden, sehr hygroskopischen, in Wasser äufserst leicht, in Alkohol in der Siedehitze sehr leicht, in der Kälte schwer, in Aether und Essigäther nicht löslichen Täfelchen. Das *Chloroplatinat*, $(C_9H_{15}NO_2)_2 . H_2PtCl_6$, bildet entweder $1^1/_2$ Mol. Krystallwasser enthaltende, feine, glänzende, orangerothe Prismen oder 2 Mol. Krystallwasser enthaltende rothgelbe krystallinische Krusten. Es ist in kaltem Alkohol unlöslich, in heifsem sehr schwer löslich und krystallisirt aus siedendem Weingeist in gut ausgebildeten flächenreichen Täfelchen. Das *Golddoppelsalz*, $C_9H_{15}NO_2 . HCl . AuCl_3 . 3 H_2O$, wird in mattgelben, undeutlich ausgebildeten, in Alkohol und heifsem Wasser leicht, in kaltem Wasser schwer löslichen, unter Zersetzung bei 210 bis 212° schmelzenden Blättchen erhalten. Der durch Einleiten von trockenem Salzsäuregas in die absolut alkoholische Lösung des Hydroecgonidinchlorhydrats gewonnene *Hydroecgonidin-Aethyläther*, $C_{11}H_{19}NO_2$, ist ein farbloses, unter 20 mm Druck zwischen 137 und 139° (corr.) siedendes, mit Alkohol und Aether mischbares Oel von schwachem, nicht unangenehmem, basischem Geruch. Es ist in kaltem Wasser nicht leicht, aber beträchtlich, in heifsem Wasser schwer löslich. Es giebt mit Pikrinsäure nur in concentrirter wässeriger Lösung eine ölige, beim Erwärmen sich leicht lösende Fällung. Die salzsaure Lösung des Aethers giebt mit Quecksilberchlorid keinen Niederschlag; auch das Platindoppelsalz ist sehr leicht löslich. Das *Golddoppelsalz*, $C_{11}H_{19}NO_2 . HCl . AuCl_3$, krystallisirt aus Alkohol in goldgelben, glänzenden, bei 121 bis 122° schmelzenden, in kaltem Wasser und Alkohol sehr schwer, in heifsem Wasser leichter, in heifsem Alkohol sehr leicht löslichen Prismen. Der Hydroecgonin-Aethyläther ist eine sehr starke Base, welche aus Metallsalzen die Oxyde abscheidet; er ist sehr schwierig zu verseifen. Zum Unterschiede von dem Hydro-

ecgonidin-Aethyläther bildet der schon von Einhorn[1]) beschriebene *Anhydroecgonin-Aethyläther* ein farbloses, schwach basisch riechendes, unter 16 mm Druck bei 136,5 bis 138,5° unzersetzt siedendes, in der Kälte mit Wasser mischbares, aber in warmem Wasser schwer lösliches Oel. Die wässerige Lösung giebt mit Pikrinsäure einen anfangs öligen, rasch krystallisirenden, in kaltem Wasser recht schwer löslichen, aus heifsem Wasser in langen, glänzenden Nadeln krystallisirenden Niederschlag. Das *Hydroecgonidin-Aethylätherjodmethylat*, $C_7H_{11}-COOC_2H_5-NCH_3-CH_3J$, wird am besten durch Einwirkung von Jodmethyl auf die kalte Mischung des Esters mit dem dreifachen Volumen Aethylalkohol erhalten und bildet farblose, seideglänzende, centimeterlange, bei 156° schmelzende, in Wasser, Methylalkohol und siedendem Aethylalkohol sehr leicht, in Chloroform leicht, in kaltem absolutem Alkohol schwer, in Aether nicht lösliche Nadeln. Beim Behandeln desselben mit Alkalien wird kein Dimethylamin abgespalten. Beim Behandeln desselben in wässeriger Lösung mit frisch gefälltem Chlorsilber und Fällen der entjodeten, vom Silberniederschlag abfiltrirten Lösung mit Goldchlorwasserstoffsäure entsteht ein *Golddoppelsalz des Hydroecgonidin-Aethylätherchlormethylats*, $AuCl_4C_{12}H_{12}NO_2$, welches aus verdünntem Alkohol in grofsen, flimmernden, aus parallel an einander gereihten Prismen bestehenden, bei 168 bis 169° schmelzenden, in Wasser und Alkohol in der Hitze leicht, in der Kälte fast nicht löslichen Blättern krystallisirt. Wird die Entjodung aber anstatt mit Chlorsilber mit frisch gefälltem Silberoxyd oder mit kohlensaurem Silber vorgenommen, so erhält man ein *Golddoppelsalz des Hydroecgonidinchlormethylats*, $AuCl_4C_{10}H_{18}NO_2 . 4H_2O$, welches zum Unterschiede von dem ersteren an Stelle der Estergruppe das freie Carboxyl enthält und aus Wasser als kanariengelbes, dickes Krystallmehl, aus concentrirter Salzsäure in keilförmig zugespitzten, mikroskopischen, bei ungefähr 225° unter Zersetzung schmelzenden, in kaltem Wasser und Alkohol sehr schwer, in heifsem Wasser und heifser Salzsäure ziemlich leicht, in siedendem Alkohol leicht löslichen Prismen gewonnen wird. Die Jodwasserstoffabspaltung aus dem Hydroecgonidin-Methylätherjodmethylat mit Alkalien geschieht am besten nach dem vom Verfasser[2]) bei der Darstellung des Methyltropinsäure-Dimethyläthers beschriebenen Verfahren. Der auf diese Weise gewonnene *Methylhydroecgonidin-Aethyläther*, $(CH_3)_2N-C_7H_{10}-COOC_2H_5$, bildet ein unter ca. 16 mm Druck constant bei 156°

[1]) JB. f. 1887, S. 2168 ff. — [2]) Ber. 28, 3182.

(corr.) siedendes, farbloses, in kaltem Wasser schwer, in warmem Wasser noch schwerer lösliches Oel von stark alkalischer Reaction. Er unterscheidet sich von dem Hydroecgonidin dadurch, dafs er in schwefelsaurer Lösung Kaliumpermanganat momentan entfärbt. Mit Goldchlorid und Pikrinsäure giebt er ölige, wenig charakteristische Niederschläge. Seine concentrirte salzsaure Lösung giebt mit Quecksilberchlorid eine flockige, in heifsem Wasser lösliche und daraus in stark lichtbrechenden, schön ausgebildeten Prismen krystallisirende Ausscheidung. Besonders charakteristisch für den Methylhydroecgonidin-Aethyläther ist sein prächtig krystallisirendes *Platindoppelsalz*, $(C_{12}H_{21}NO_2)_2 . H_2PtCl_6$, welches in kaltem Wasser ziemlich schwer, in heifsem Wasser recht leicht, in Alkohol in der Hitze schwer, in der Kälte nicht lösliche, bei 148° schmelzende, krystallwasserfreie, orangerothe, durchsichtige, lanzettförmige Blätter (aus Wasser) oder flimmernde, hellgelbe Blättchen (aus Alkohol) bildet. Das beim Behandeln des Methylhydroecgonidin-Aethyläthers in absolut ätherischer Lösung mit Jodmethyl in der Kälte entstehende *Methylhydroecgonidin-Aethylätherjodmethylat*, $C_7H_{10}-COOC_7H_5-N(CH_3)_2-CH_3J$, krystallisirt aus absolutem Alkohol in derben, rechteckigen, bei 149 bis 150° schmelzenden, in Wasser, Chloroform, Methylalkohol und heifsem Aethylalkohol sehr leicht, in kaltem Aethylalkohol schwerer löslichen Tafeln. Es giebt beim Behandeln erst mit Chlorsilber und dann mit Goldchlorwasserstoffsäure ein *Golddoppelsalz des Methylhydroecgonidin-Aethylätherchlormethylats*, $C_{12}H_{21}NO_2 . CH_3Cl . AuCl_3 . 2^1/_2 H_2O$, welches aus Wasser in glänzenden, langen Spiefsen krystallisirt, die oft sägeförmig mit kleinen Prismen besetzt sind. Es schmilzt bei 153 bis 154° und ist in Wasser und Alkohol in der Kälte fast nicht, in der Hitze ziemlich leicht löslich. Beim Kochen mit verdünnter Natronlauge erleidet das Methylhydroecgonidin-Aethylätherjodmethylat, abgesehen von der Verseifung der Estergruppe, keine Veränderung; dagegen wird es beim Kochen mit Aetzalkalien in concentrirter Lösung vollständig in Trimethylamin und eine stickstofffreie Carbonsäure, die *Hydrotropilidencarbonsäure*, C_7H_9COOH, gespalten. Die so gewonnene *Hydrotropilidencarbonsäure* scheidet sich aus heifsem Weingeist in sehr langen, farblosen, glänzenden, bei 74 bis 75° schmelzenden, in Alkohol, Aether, Benzol, Chloroform, Ligroin und Eisessig sehr leicht, in kaltem Wasser sehr schwer, in heifsem Wasser leicht löslichen Krystallnadeln aus. Sie verflüchtigt sich mit Wasserdämpfen mit einem an Hydrobenzoësäure erinnernden Geruch, destillirt im Probirrohre unzersetzt und ist eine starke Säure,

welche aus Carbonaten Kohlensäure entbindet. Ihre Lösung in Soda entfärbt Kaliumpermanganat momentan. Sie addirt leicht Brom und Bromwasserstoff. Das *Silbersalz*, C_7H_9COOAg, krystallisirt aus heifsem Wasser, worin es ziemlich leicht löslich ist, in farblosen, lichtempfindlichen, glänzenden, langen, weichen Nadeln. Beim Behandeln mit Brom nimmt die Hydrotropilidencarbonsäure glatt 4 Atome Brom auf unter Bildung eines *Tetrabromids*, $C_7H_9Br_4COOH$, welches aus concentrirter Ameisensäure in farblosen, glänzenden, unter Zersetzung bei 196 bis 197° schmelzenden, in Alkohol, Aether, Chloroform und heifsem Benzol sehr leicht, in kaltem Benzol schwerer, in Wasser nicht löslichen Blättchen krystallisirt und im Sinne der von Baeyer'schen Reaction in seiner Lösung in Soda gegen Kaliumpermanganat beständig ist. *Wt.*

R. Willstätter[1]) berichtete über die erschöpfende Methylirung von Hydrotropidin. Er stellte das für die im Folgenden beschriebenen Versuche als Ausgangsmaterial dienende *Hydrotropidin*, $C_8H_{15}N$, einmal nach dem Verfahren von Ladenburg[2]) durch Behandeln von Tropinjodür mit Zinkstaub und verdünnter Salzsäure und ferner auch nach den Angaben von Merling[3]) durch Einwirkung von Zink und verdünnter Schwefelsäure auf bromwasserstoffsaures α-Tropidinhydrobromid dar, und da das auf solche Weise gewonnene Hydrotropidin stets noch durch wechselnde Mengen von Tropidin verunreinigt war, wurde es durch mehrmaliges Behandeln in Eisessiglösung mit Brom im Ueberschufs und darauf folgender Trennung des Hydrotropidins von dem gebildeten Tropidindibromid gereinigt. Als einziges Mittel zum Nachweis einer beträchtlichen Verunreinigung diente ihm die von ihm[4]) beschriebene Kaliumpermanganatreaction. Das auf solche Weise im völlig reinen Zustande gewonnene Hydrotropidin destillirte zwischen 167,5 und 168,5°, und eine Probe desselben blieb in schwefelsaurer Lösung auf Zusatz von 1 Tropfen Kaliumpermanganatlösung stundenlang roth gefärbt. In Mischung mit der fünffachen Menge Methylalkohol mit Jodmethyl unter Kühlung behandelt, liefert das Hydrotropidin blendend weifse, kochsalzähnliche, hohlpyramidale, 2 Mol. Krystallwasser enthaltende, in Wasser in der Hitze leicht, in der Kälte schwer lösliche Krystalle vom *Hydrotropidinjodmethylat*, $C_8H_{15}NCH_3J.2H_2O$, welches beim Erhitzen bis auf 300° noch nicht schmilzt. In Methyl- und Aethylalkohol ist es in der Hitze schwer, in der Kälte sehr schwer, in Aether nicht löslich. Aus Alkohol

---

[1]) Ber. **30**, 721—728. — [2]) Ber. **16**, 1408; JB. f. 1883, S. 1339. — [3]) JB. f. 1892, S. 1281. — [4]) Ber. **28**, 2277.

wird es in Würfeln krystallisirt erhalten. Das *Golddoppelsalz des Hydrotropidinchlormethylats*, $C_8H_{15}NCH_3Cl . AuCl_3 . 1^1/_2 H_2O$, wird in centimeterlangen, goldgelben, glänzenden, $1^1/_2$ Mol. Krystallwasser enthaltenden, nach dem Entwässern bei 296° unter Zersetzung schmelzenden, in kaltem Wasser unlöslichen, in heifsem Wasser und heifsem Alkohol ziemlich schwer löslichen Nadeln erhalten. Das bei der Einwirkung von frisch gefälltem Silberoxyd auf das Hydrotropidinjodmethylat entstehende, stark alkalisch reagirende Hydrotropidinmethylammoniumhydroxyd giebt bei der Destillation *Methylhydrotropidin* (*Δ^3-Tetrahydrodimethylbenzylamin*), $C_7H_{11}N(CH_3)_2$, welches ein dünnes, farbloses, auf Wasser schwimmendes und darin schwer lösliches Oel von unangenehmem, an Coniin erinnerndem Geruch darstellt und bei 189° (corr.) unzersetzt siedet. Die Lösung dieser Base in verdünnter Schwefelsäure entfärbt Kaliumpermanganatlösung momentan. Das Methylhydrotropidin unterscheidet sich von dem α-Methyltropidin dadurch, dafs es sich bei längerem Kochen nicht in ein Isomeres verwandelt, sondern unverändert bleibt, vom p-Methyltropidin dadurch, dafs es bei längerem Kochen mit Salzsäure keine Spaltung erleidet. Die Lösung des Methylhydrotropidinchlorhydrats giebt mit Quecksilberchlorid keinen Niederschlag, dagegen mit Pikrinsäure ein in hellgelben, farnkrautähnlichen, bei 115° schmelzenden, in Alkohol in der Wärme sehr leicht, in der Kälte schwer löslichen Blättern krystallisirendes *Pikrat*, $C_9H_{17}N . C_6H_2(NO_2)_3OH$. Das *platinchlorwasserstoffsaure Methylhydrotropidin*, $(C_9H_{17}N)_2H_2PtCl_6$, bildet in siedendem Wasser ziemlich leicht, in kaltem Wasser sehr schwer, in absolutem Alkohol nicht lösliche, lange, durchsichtige, orangerothe, krystallwasserfreie, unter Zersetzung bei 192 bis 193° schmelzende Prismen. Das *goldchlorwasserstoffsaure Methylhydrotropidin*, $C_9H_{17}N . HCl . AuCl_3$, wird als dichtes, glänzendes, aus mikroskopischen Blättchen bestehendes Krystallmehl erhalten, ist sehr leicht zersetzlich, schmilzt unter Zersetzung bei ca. 90° und ist in heifsem Alkohol ziemlich leicht, in kaltem Alkohol schwer löslich. Das Methylhydrotropidin vereinigt sich in alkoholisch ätherischer Lösung leicht mit Jodmethyl zu dem *Methylhydrotropidinjodmethylat*, $C_7H_{11}N(CH_3)_3J$, welches aus absolutem Alkohol in langen, feinen Nadeln, aus Holzgeist in derben, durchsichtigen Tafeln krystallisirt, unter Zersetzung bei 240° schmilzt und sich in Wasser sehr leicht, in Aethyl- und Methylalkohol in der Hitze leicht, in der Kälte schwerer, in Aether gar nicht löst. Das *Golddoppelsalz des Methylhydrotropidinchlormethylats*, $C_9H_{17}N-CH_3Cl-AuCl_3$, bildet kurze, unter Gasentwickelung bei ca. 135°

schmelzende, in kaltem Wasser unlösliche, in heifsem Wasser ziemlich schwer lösliche Prismen. Das beim Digeriren der wässerigen Lösung des Methylhydrotropidinjodmethylats mit feuchtem Silberoxyd stark alkalisch reagirende Methylhydrotropidinmethylammoniumoxydhydrat spaltet bei der Destillation Trimethylamin ab und liefert *Hydrotropiliden*, C_7H_{10}, welches eine farblose, stark lichtbrechende, unter 715 mm Druck bei 118 bis 119° (corr. Siedep. 120 bis 121°) siedende, in Wasser nahezu unlösliche Flüssigkeit vom spec. Gew. 0,8929 (bei 0°, bezogen auf Wasser von 0°) und von intensivem, eigenthümlichem, lauchähnlichem, etwas an Petroleum erinnerndem Geruch darstellt. Die wässerige Suspension des Kohlenwasserstoffs entfärbt Kaliumpermanganatlösung momentan; seine alkoholische Lösung giebt mit Schwefelsäure eine braungelbe Färbung, während der unverdünnte Kohlenwasserstoff durch die concentrirte Säure verharzt wird. Mit ammoniakalischer Silber- und Kupferlösung giebt das Hydrotropiliden keine Fällung, durch concentrirte Salpetersäure wird es unter Harzbildung lebhaft oxydirt. Es addirt Halogene und Halogenwasserstoffsäuren. Die Lösung des Hydrotropilidens in Chloroform oder Eisessig entfärbt Brom augenblicklich. Beim Schütteln des Hydrotropilidens mit bei 0° gesättigtem Eisessigbromwasserstoff erhält man ein *Monohydrobromid*, $C_7H_{11}Br$, welches ein farbloses, süfslich riechendes, in alkoholischer Lösung gegen Kaliumpermanganat unbeständiges, also anscheinend ungesättigtes Oel darstellt, in Chloroformlösung aber kein Brom addirt. *Wt.*

R. Willstätter [1]) berichtete im Verfolg seiner Mittheilungen [2]) über Ketone der Tropingruppe über das Dibenzaltropinon. Er erhielt das *Dibenzaltropinon*, $C_8H_9NO(CHC_6H_5)_2$, durch Einleiten von trockenem Salzsäuregas in das Gemisch von Tropinon (5 g) und Benzaldehyd [3]) (7,6 g) bis zur Sättigung und Zersetzen des so gebildeten Chlorhydrats mit Natronlauge. Das so gewonnene *Dibenzaltropinon* krystallisirt aus absolutem Alkohol, worin es in der Hitze leicht, in der Kälte schwer löslich ist, in gelben Prismen und schwalbenschwanzförmigen Zwillingen, mitunter auch in glänzenden Täfelchen, aus Essigäther in wohl ausgebildeten, vierseitigen Tafeln, aus Aceton in grofsen, sechsseitigen Tafeln, aus Petroläther in sehr langen, feinen Nadeln. Es schmilzt bei 152° und

[1]) Ber. 30, 731—736. — [2]) JB. f. 1896, S. 1655 ff. — [3]) Auch bei Anwendung von 1 Mol. Benzaldehyd auf 1 Mol. Tropinon, oder von noch geringeren Mengen Benzaldehyd wurde stets als einziges Reactionsproduct das Dibenzaltropinon erhalten.

ist in Chloroform sehr leicht, in Eisessig leicht, in Aether ziemlich schwer, in Essigäther in der Hitze leicht, in der Kälte schwer, in Benzol und Aceton leicht, in Methylalkohol in der Hitze leicht, in der Kälte ziemlich leicht, in kaltem Petroläther recht schwer, in Wasser auch in der Siedehitze nicht löslich. Die wässerige Suspension des Dibenzaltropinons reducirt Kaliumpermanganatlösung nur äufserst langsam, dagegen entfärbt die Lösung in Eisessig Kaliumpermanganat sofort, und die Chloroformlösung entfärbt Brom. Mit concentrirter Schwefelsäure giebt das Dibenzaltropinon, ebenso wie die Benzalacetone, eine intensiv blutorangerothe Färbung; beim Stehen krystallisirt allmählich das *Sulfat* in glänzenden, hellgelben Nadeln aus, beim Verdünnen mit Wasser entsteht eine farblose Flüssigkeit. Das *Dibenzaltropinonchlorhydrat*, $C_{22}H_{21}NO.HCl$, krystallisirt in hellgelben, glänzenden, feinen Prismen und Nadeln, schmilzt unter Zersetzung bei 270 bis 271° und ist in heifsem Alkohol ziemlich schwer, in siedendem Wasser und kaltem Alkohol sehr schwer, in kaltem Wasser gar nicht löslich. Seine wässerig alkoholische Lösung reagirt neutral. Das durch Erwärmen von Dibenzaltropinon in alkoholischer Lösung mit Phenylhydrazin gewonnene *Phenylhydrazon des Dibenzaltropinons*, $C_{22}H_{21}N.N_2HC_6H_5$, bildet kleine, glänzende, pleochroitische, bei 193° schmelzende, in heifsem Alkohol ziemlich schwer, in kaltem Alkohol sehr schwer, in Aether leicht, in Chloroform sehr leicht, in Wasser nicht lösliche Nadeln. Seine Lösung in Chloroform fluorescirt grünlich. Das durch Versetzen einer concentrirten Lösung von Dibenzaltropinon in Benzol mit Jodmethyl erhaltene *Dibenzaltropinonjodmethylat*, $C_{22}H_{21}NO.CH_3J$, krystallisirt aus Wasser, worin es in der Hitze schwer, in der Kälte fast nicht löslich ist, in äufserst feinen, seideglänzenden, unter Zersetzung bei 264 bis 265° schmelzenden, in Alkohol sehr schwer, in Eisessig in der Hitze ziemlich leicht, in der Kälte sehr schwer, in Aether nicht löslichen Nadeln. Beim Kochen mit Alkalien ist es beständiger, wie das Tropinonjodmethylat. Erwärmt man aber seine wässerige Lösung mit Silberoxyd, so tritt deutlich der Geruch von Benzaldehyd, Dihydrobenzaldehyd und Dimethylamin auf. *Wt.*

R. Willstätter[1]) hat sich ein Verfahren zur Darstellung von *Dihydroanhydroecgonin, seiner Salze und Ester* durch D. R.-P. Nr. 94175 vom 2. März 1897 patentiren lassen. Nach demselben wird Anhydroecgonin, $C_9H_{13}NO_2$, in alkoholischer und zwar vorzugsweise in amylalkoholischer Lösung durch Alkalimetall zu einer

---

[1]) Patentbl. 18, 733.

um zwei Wasserstoffatome reicheren Verbindung $C_9H_{15}NO_2$ reducirt, welche Verbindung die Stammsubstanz der Cocaïngruppe darstellt und als *Dihydroanhydroecgonin* bezeichnet wird. Die Salze und Ester des Anhydroecgonins verhalten sich in gleicher Weise bei der Reduction. Das *Dihydroanhydroecgonin*, $C_9H_{15}NO_2$, ist ein bei 197° schmelzender, in Wasser, Alkohol und Chloroform sehr leicht, in Aether nicht löslicher, gut krystallisirender Körper. Mit Säuren giebt es wohl charakterisirte Salze. Die Ester sind Basen, welche ohne Zersetzung destilliren und krystallisirende, meist leicht lösliche Salze bilden. Dieses Dihydroanhydroecgonin und seine Derivate sollen zu pharmaceutischen Zwecken Verwendung finden. *Wt.*

Im weiteren Verfolg seiner Mittheilungen [1]) über Ketone der Tropingruppe veröffentlichte R. Willstätter [2]) eine Untersuchung über die *Constitution des Tropins*, worin er durch die Resultate seiner Versuche über die Einwirkung von Amylnitrit, Diazobenzol, Oxalester und von Aldehyden auf Tropinon zu dem Ergebnisse gelangte, dafs im Tropinon die Atomgruppirung CH_2–CO–CH_2 enthalten ist, woraus folgt, dafs im Tropin die Kette CH_2–CH(OH)–CH_2 beiderseits an Kohlenstoff gebunden ist, dafs also folgende Atomgruppirung im Tropin existirt: $>$C–CH_2–CH(OH)–CH_2–C$<$. Die endständigen Kohlenstoffatome dieser Kette sind mit den Restbestandtheilen des Moleküls verbunden, nämlich mit der Gruppe N–CH_3, ferner mit zwei Kohlenstoff- und sechs Wasserstoffatomen und zwar zu einem aus zwei Ringsystemen combinirten Gebilde, weil andernfalls das Tropin keine gesättigte Verbindung sein könnte. Hieraus folgert Willstätter für das Tropin, Tropinon und das Hydrotropidin, für welches letztere er in Analogie mit den Namen Menthan, Terpan, Camphan in der Terpengruppe den Namen „*Tropan*" vorschlägt, folgende Constitutionsformeln:

```
 H2C—CH—CH2          H2C—CH—CH2          H2C—CH—CH2
  |       |           |   |   |           |   |   |
  |  CH2 CHOH         |  CH2  CO          |  CH2 CH2
  |       |           |   |   |           |   |   |
CH3—N—CH—CH2        CH3—N—CH—CH2        CH3N—CH—CH2
    Tropin             Tropinon          Hydrotropidin.
```

Bezüglich der weiteren theoretischen Schlufsfolgerungen, auf welche hier einzugehen zu weit führen würde, mufs auf die Originalabhandlung verwiesen werden. Bei der Einwirkung von trockenem Salzsäuregas auf das unverdünnte Gemisch oder auf die Eisessig-

[1]) Siehe diesen JB., S. 2335; Ber. 30, 731. — [2]) Ber. 30, 2679—2719.

lösung von Amylnitrit und Tropinon oder auch beim Versetzen des Gemisches von Amylnitrit (2 Mol.) und Tropinon (1 Mol.) mit einer kalt gesättigten Lösung von Chlorwasserstoff in Eisessig wurde stets das gleiche einheitliche Product, das *Diisonitrosotropinonchlorhydrat*, $C_8H_{11}N_3O_3 . HCl$, erhalten, welches entweder in hellgelben Täfelchen und Säulchen, oder auch in glänzenden, meist vierseitigen, rhomboëderähnlichen Tafeln, nicht selten auch in schwalbenschwanzförmigen Zwillingen krystallisirt, krystallwasserfrei ist, und sich leicht in siedendem, schwer in kaltem Wasser, sehr schwer in Alkohol löst. Beim Erhitzen bräunt es sich bei ca. 200° und zersetzt sich bei etwa 260° unter lebhaftem Verpuffen. Mit ätzenden und kohlensauren Alkalien, sowie auch mit Ammoniak giebt das Chlorhydrat braune, in Verdünnung gelb gefärbte Lösungen. Eine Monoisonitrosoverbindung des Tropinons mit Amylnitrit und Natriumäthylat zu erhalten, gelang auf keine Weise. Das durch Versetzen von Tropinon unter Kühlung mit Amylnitrit und kalt gesättigtem Eisessig-Bromwasserstoff dargestellte *Diisonitrosotropinonbromhydrat*, $C_8H_{11}N_3O_3 . HBr$, ist in Alkohol, selbst in der Siedehitze, unlöslich, in heifsem Wasser leicht, in kaltem Wasser schwer löslich, bildet hellgelbe, glänzende, scharf ausgebildete, kleine Säulen, welche unter dem Mikroskope trapezförmige Flächen zeigen, ist krystallwasserfrei, bräunt sich bei etwa 200° und verpufft bei 253°. Aus dem Chlorhydrat wird das *Diisonitrosotropinon*, $C_8H_{11}N_3O_3$, am besten durch Lösen desselben in der 3 Mol. Aetznatron entsprechenden Menge 10 proc. Natronlauge (für 10 g Chlorhydrat 51 g Natronlauge) und Neutralisiren dieser Lösung mit 10 proc. Essigsäure (2 Mol. = 52 g) gewonnen. Es bildet, aus Wasser krystallisirt, krystallwasserfreie, sehr schön ausgebildete, durchsichtige, hellgelbe, büschelförmig gruppirte, in heifsem Wasser ziemlich leicht, in kaltem Wasser recht schwer, in Aethyl- und Methylalkohol in der Hitze leicht, in der Kälte schwer, in Eisessig in der Hitze leicht, in der Kälte sehr schwer lösliche, bei ca. 197° verpuffende Nadeln, besitzt basische und stark saure Eigenschaften; seine wässerige Lösung röthet Lackmus. In concentrirter Schwefelsäure löst es sich mit gelber Farbe, auch in verdünnten Säuren ist es leicht löslich. In ätzenden und kohlensauren fixen Alkalien und Ammoniak löst es sich sehr leicht mit gelber bis tiefbrauner Farbe. Beim Uebergiefsen mit concentrirter Sodalösung verwandelt es sich in ein braunes Natriumsalz, welches auf Zusatz von Wasser in Lösung geht. Jodmethyl addirt das Diisonitrosotropinon nicht. Beim Erwärmen des Diisonitrosotropinons mit Phenol und Schwefelsäure

entsteht eine grünliche Lösung, deren Farbe beim Verdünnen und Alkalischmachen in Gelb umschlägt. Mit Eisenchlorid giebt die verdünnte Lösung des Diisonitrosotropinons eine rothbraune Färbung. Giebt man in die verdünnte, wässerige Lösung des Diisonitrosotropinons einen Krystall von Eisenvitriol, so entsteht eine sehr intensive, schön grüne Färbung. Das Diisonitrosotropinon läfst sich leicht mit Zinn und Salzsäure oder mit Zink reduciren, aber auch leicht oxydiren. So entfärbt es Kaliumpermanganatlösung in alkalischer und verdünnter schwefelsaurer Lösung augenblicklich, Fehling'sche Lösung dagegen reducirt es nicht. Von Hypochloriten wird es leicht oxydirt, wobei die gelbe Farbe der alkalischen Lösung verschwindet, und scheint die Oxydation so glatt zu verlaufen und der Farbenumschlag ist so exact, dafs man mit unterchlorigsaurem Alkali das Diisonitrosotropinon titriren kann, wobei 1 Mol. desselben 5 Atome Sauerstoff beansprucht. Bei der Einwirkung von Chromsäure auf das Diisonitrosotropinon konnte ein der Tropinsäure ähnliches Reactionsproduct nicht aufgefunden werden. Dagegen weist das Verhalten desselben gegen concentrirte Salpetersäure auf seinen Zusammenhang mit der Pyrrolreihe hin. Beim Digeriren desselben mit Salpetersäure entweicht nach dem Uebersättigen mit Alkali neben Ammoniak eine eigenthümlich riechende Base, welche einen mit Salzsäure getränkten Fichtenspan röthet. Durch Kochen mit Säuren oder Alkalien wird das Diisonitrosotropinon nicht oder nur wenig angegriffen, erst bei starkem Einkochen wirkt Natronlauge bei etwa 160° unter Abspaltung von reinem Ammoniak ein, wobei die intensive Farbe der Lösung verschwindet. Das Diisonitrosotropinon ist als das Dioxim des 1-2-3-Tropintriketons (Tropantrions) anzusehen, indessen gelang es Willstätter nicht, weder mit Amylnitrit noch mit salpetriger Säure, noch nach der Bisulfitmethode dieses Keton aus der Oximidoverbindung zu gewinnen. Von Salzen des Diisonitrosotropinons wird das *primäre Silbersalz*, $C_8H_{10}N_3O_3Ag$, durch Versetzen seiner heifsen, wässerigen Lösung mit einer heifsen, wässerigen Silberacetatlösung in schweren, gelben, aus mikroskopischen Krystallnadeln bestehenden, in Wasser fast unlöslichen, lichtbeständigen, beim Erhitzen explodirenden Flocken gewonnen. Zur Darstellung des *secundären Silbersalzes*, $C_8H_9N_3O_3Ag_2$, wurde das Diisonitrosotropinon in der für 2 Mol. Aetznatron genau bestimmten Menge $^1/_{10}$-Normalnatronlauge gelöst und mit der Lösung von 2 Mol. Silbernitrat versetzt. Die tief dunkelbraune Lösung wurde im Vacuum über Schwefelsäure eingedunstet und das zurückbleibende, krystallinische Silbersalz mit Wasser so gut als

möglich vom beigemengten Natriumnitrat befreit. Das so gewonnene dunkelbraune Silbersalz besitzt tief violette Oberflächenfarbe. Das *Dibenzoyldiisonitrosotropinon*, $C_{22}H_{19}N_3O_5$, wird leicht, entweder durch Erhitzen von Diisonitrosotropinon und Benzoësäureanhydrid bis zum Schmelzen, oder auch durch Lösen des Diisonitrosotropinons (1 g) in 10 proc. Natronlauge (4 g) und Schütteln dieser Lösung unter Eiskühlung mit Benzoylchlorid (1,4 g) erhalten. Es bildet mikroskopische, feine, lange, unter Zersetzung bei 172° schmelzende, in Wasser und Alkohol unlösliche, in Aether schwer, in Chloroform ziemlich leicht, in Eisessig in der Wärme leicht lösliche Krystallnadeln, und ist sehr leicht zersetzlich. Durch Natronlauge wird es schon in der Kälte in einen farblosen, in Wasser beim Erwärmen leicht löslichen Körper umgewandelt, wobei Blausäure, Ammoniak und geringe Mengen von Basen entstehen, die einen mit Salzsäure getränkten Fichtenspan röthen. Wird eine alkalische Lösung des Diisonitrosotropinons mit einem Ueberschufs alkalischer Hydroxylaminlösung über eine Stunde auf dem Wasserbade erwärmt, die Lösung darauf mit Essigsäure angesäuert und noch zwei Stunden auf dem Wasserbade erhitzt, so erhält man das Oxim des Diisonitrosotropinons in Form eines einfachen Anhydrids, eines Furazans. Dieses *Anhydrid (Furazan) des Diisonitrosotropinonoxims (des Triisonitrosotropans)*, $C_8H_{10}N_4O_2$, krystallisirt in langen, feinen, seideglänzenden, in Alkohol in der Hitze ziemlich schwer, in der Kälte sehr schwer, in siedendem Wasser sehr schwer, in kaltem Wasser fast nicht, in Aether und Chloroform recht schwer, in Mineralsäuren und Alkalien leicht löslichen, bei ca. 185 bis 186° verpuffenden Nadeln. Die heifse wässerige Lösung giebt mit Eisenchlorid eine braune Färbung. Das *Chlorhydrat*, $C_8H_{10}N_4O_2 . HCl$, bildet krystallwasserfreie, vier- und sechsseitige, bei ca. 220° sich stürmisch zersetzende, in Alkohol fast unlösliche, in heifser verdünnter Salzsäure leicht, in heifsem Wasser ziemlich leicht, in kaltem Wasser schwer lösliche Tafeln. Das durch Schütteln des Furazans mit Benzoylchlorid und Natronlauge dargestellte *Benzoylderivat*, $C_{15}H_{14}N_4O_3$, wird in Büscheln weicher, glänzender, bei 150 bis 152° schmelzender, in Wasser unlöslicher, in kaltem Alkohol ziemlich schwer, in heifsem Alkohol sehr leicht löslicher Nädelchen erhalten. Bei der Einwirkung von Phenylhydrazin auf Diisonitrosotropinon wurde das Phenylhydrazon desselben nicht gewonnen, dagegen zwei complicirtere Reactionsproducte, deren Natur nicht sicher aufgeklärt werden konnte. Die bei Einwirkung von Phenylhydrazin auf freies Diisonitrosotropinon entstehende *Verbindung*

$C_{28}H_{36}N_{10}O_5$ bildet rothgelbe, sechsseitige, bei 177 bis 178° schmelzende, in heifsem Alkohol sehr leicht, in Wasser gar nicht, in Mineralsäuren und Natronlauge lösliche Täfelchen, welche die Bülow'sche Reaction nicht zeigen. Die zweite Verbindung $C_{28}H_{33}N_9O_4$ (?), das Product der Einwirkung von Phenylhydrazin auf Diisonitrosotropinonchlorhydrat, krystallisirt in orangerothen, unter Zersetzung bei 224 bis 225° schmelzenden, in Wasser fast unlöslichen, in Alkohol und Chloroform in der Wärme leicht, in heifsem Eisessig sehr leicht löslichen Blättchen. Dieser Körper löst sich nicht in Natronlauge, dagegen in concentrirter Salzsäure mit rother Farbe. Mit Eisenchlorid und Schwefelsäure giebt er nach der Verdünnung mit Wasser eine kirschrothe Lösung. Beim Lösen endlich von Tetrabromtropinon in der Wärme in der 20 fachen Menge Eisessig und Digeriren dieser Lösung mit Silberacetat wurde ein *Tribromacetyloxytropinon*, $C_8H_9NOBr_3(OCOCH_3)$, in farblosen, in Wasser unlöslichen, in Alkohol in der Hitze leicht, in der Kälte schwerer, in Chloroform sehr leicht, in Aether ziemlich leicht, in Eisessig und Benzol leicht löslichen, bei 148° schmelzenden, stark lichtbrechenden, kurzen Prismen, oder durchsichtigen, quadratischen Tafeln gewonnen. Bei der Condensation von Diazobenzol mit Tropinon in essigsaurer Lösung entsteht unabhängig von den Mengenverhältnissen der Componenten das *symmetrische Diphenylhydrazon des Tropintriketons* in Form seines Acetats. Das so durch Lösen von 2 g Tropinon in 2,2 g Eisessig und 50 ccm Wasser und Versetzen dieser stark abgekühlten Lösung mit einer ebenfalls kalten, aus 6,7 g Anilin frisch bereiteten Diazobenzolchloridlösung erhaltene *Tropantriondiphenylhydrazonacetat*, ($C_{20}H_{21}N_5O-C_2H_4O_2$), bildet nach dem Reinigen mit Chloroform und Umkrystallisiren aus absolutem Alkohol prächtige, weiche, matt seideglänzende, purpurrothe, unter Zersetzung bei 195° schmelzende, in Wasser und kaltem Alkohol sehr schwer, in heifsem Alkohol leichter, in Chloroform fast nicht lösliche Nädelchen. Aus seiner alkoholischen Lösung wird durch Natronlauge das *Tropantriondiphenylhydrazon*, $C_{20}H_{21}N_5O$, in Form von Flocken abgeschieden, welche aus blaustichig dunkelrothen Rosetten mikroskopischer, unter Zersetzung bei 130° schmelzender Nadeln bestehen. Mit 1 Mol. Krystallchloroform krystallisirt das Tropantriondiphenylhydrazon, $C_{20}H_{21}N_5O \cdot CHCl_3$, in leuchtend hellrothen, ziemlich langen, dünnen Nadeln. Dasselbe ist in heifsem Alkohol sehr leicht, in kaltem Alkohol leicht, in Chloroform und Essigäther sehr leicht, in Aether ziemlich leicht, in Wasser nicht, in siedender Natronlauge ziemlich löslich. Es ist ein Farbstoff,

welcher auf Wolle mit orangerother Farbe geht. Mit concentrirten Mineralsäuren zeigt es eben solche Färbungen, wie das analoge, symmetrische Diphenylhydrazon des Mesoxalaldehyds von v. Pechmann und Jenisch[1]); es löst sich nämlich in concentrirter Schwefelsäure mit intensiv blauvioletter, in Salzsäure mit röthlich violetter Farbe; beim Verdünnen mit Wasser wird die Farbe weinroth. — Für die Condensation von Tropinon mit Oxalester ist die Fernhaltung jeglicher Feuchtigkeit unerläfsliche Bedingung. Das Tropinon mufs zu dem Ende durch Trocknen in ätherischer Lösung mit frisch geschmolzenem Kali und durch Destillation im Vacuum (es siedet unter 40 mm Druck bei 125°, unter 25 mm Druck bei 113°) gereinigt, der absolute Alkohol frisch getrocknet werden. Nun löst man in einem mit Rückflufskühler versehenen Kolben 4,6 g Natrium (2 Atome) in 70 ccm Alkohol, fügt unter Eiskühlung ein Gemisch von 14,6 g Oxalsäure-Diäthyläther (1 Mol.) und 13,9 g Tropinon (1 Mol.) durch das Kühlrohr hinzu, spült mit 10 ccm Alkohol nach, überläfst das Gemisch 15 Stunden lang sich selbst, versetzt dann mit 200 ccm Wasser, neutralisirt genau mit Schwefelsäure und sättigt mit Ammoniumsulfat. Die sich hierdurch abscheidende, braun gefärbte, alkoholische Schicht wird entfernt, die wässerige Lösung sechsmal mit viel Chloroform ausgeschüttelt, die mit geglühtem Natriumsulfat getrocknete Chloroformlösung concentrirt und mit dem doppelten Volumen absolutem Alkohol versetzt, wodurch der so gewonnene *Tropinonmonooxalsäure-Aethyläther*, $C_{12}H_{17}NO_4$, sich als prächtiger schneeweifser Krystallbrei abscheidet. Dieser Tropinonmonooxalsäure-Aethyläther ist in Wasser sehr leicht, in Methylalkohol leicht, in heifsem Aethylalkohol schwer, in kaltem sehr schwer, in Essigäther, Benzol und Aceton ebenfalls sehr schwer, in Chloroform und siedendem Xylol ziemlich leicht, in kaltem Xylol sehr schwer, in Aether fast nicht löslich. Aus Methylalkohol krystallisirt er in rautenförmigen Blättern, aus Xylol in schönen Büscheln von Prismen, aus absolutem Alkohol in farblosen, stark lichtbrechenden, meist sechsseitigen Täfelchen. Er schmilzt unter Zersetzung bei 169,5° und giebt in wässeriger Lösung mit Eisenchlorid eine intensive dunkel kirschrothe Färbung. Beim Kochen des Esters mit Eisessig und Natriumacetat tritt Braunfärbung ein. Mit Benzaldehyd und Salzsäure liefert er ein Condensationsproduct, mit Amylnitrit und Salzsäuregas eine Isonitrosoverbindung. Das *Platindoppelsalz*, $(C_{12}H_{17}NO_4 . HCl)_2 . PtCl_4 . 3 H_2O$, durch Versetzen der Lösung des

[1]) JB. f. 1891, S. 1714 ff.

Tropinonoxalesters in concentrirter Salzsäure mit Platinchlorid dargestellt, scheidet sich als ziegelrother Niederschlag ab, der sich unter dem Mikroskop aus Büscheln vierseitiger Blättchen zusammengesetzt zeigt. Es ist in kaltem Wasser sehr schwer, in Alkohol nicht löslich und zersetzt sich beim Kochen mit Wasser unter Bildung des in orangerothen, körnigen, flächenreichen, pyramidalen Krystallen krystallisirenden, platinchlorwasserstoffsauren Tropinons. Wird der Tropinonoxalester kurze Zeit mit concentrirter Salzsäure gekocht, so erhält man das *Tropinonoxalsäurechlorhydrat*, $C_{10}H_{13}NO_4 . HCl$, in sternförmig gruppirten, glänzenden, bei 194° unter Zersetzung schmelzenden, in Wasser sehr leicht, in Alkohol nicht löslichen Prismen. Dasselbe zeigt die gleiche Eisenchloridfärbung wie der Tropinonoxalester, giebt aber mit Platinchlorid keinen Niederschlag. Wird der Tropinonoxalester mit der molekularen Menge Amylnitrit in Eisessig gelöst und unter Kühlung mit der sechsfachen Menge einer bei 0° gesättigten Lösung von trockenem Chlorwasserstoff in Eisessig versetzt, so scheidet sich nach einigen Stunden ein *Isonitrosoderivat* des Tropinonoxalesters in hellgelben Prismen und Nadeln ab, welches in frischem Zustande in Wasser leicht, in siedendem Alkohol sehr leicht, in Alkalien mit intensiv gelber Farbe löslich ist und mit Eisenchlorid eine braune Färbung giebt. Dasselbe ist aber äufserst leicht veränderlich, schon beim Liegen an der Luft und beim Stehen in wässeriger Lösung, rascher beim Erwärmen der wässerigen Lösung verwandelt es sich unter Verseifung in die *Isonitrosotropinonoxalsäure*, $C_{10}H_{12}N_2O_5$, welche nun in Wasser sehr schwer, in Alkohol nicht löslich ist, sich mit gelber Farbe in Alkalilauge löst und aus dieser Lösung durch Essigsäure als körnig krystallinische Masse von octaëderähnlichen Formen abgeschieden wird. *Tropinondioxalsäure-Aethyläther*, $C_{16}H_{21}NO_7$, endlich wird durch Versetzen einer Lösung von Tropinonmonooxalester (5 g) in Oxalester (6 g) unter Kühlung mit alkoholfreiem Natriumäthylat (2,9 g) und Ansäuern der nach mehrstündigem Stehen mit Wasser versetzten Lösung mit Essigsäure gewonnen. Derselbe krystallisirt aus Aethylalkohol in prächtigen, gelben, durchsichtigen Prismen, aus Holzgeist in pleochroitischen, gelben, scharf ausgebildeten, rhomboëderähnlichen Tafeln. Er ist in Wasser beinahe unlöslich, in absolutem Aethylalkohol und in Methylalkohol in der Hitze schwer, in der Kälte sehr schwer, in Aether recht schwer, in Chloroform schwer löslich und schmizt unter Zersetzung bei 176°. In wässeriger Suspension und in alkoholischer Lösung giebt er eine sehr intensive, smaragdgrüne Färbung. In Salzsäure

löst er sich leicht, ohne eine Umwandlung zu erleiden, welche der Ueberführung von Acetondioxalester (Xanthochelidonsäureester) in das Pyrronderivat Chelidonsäure entspräche. Dagegen scheint er eine solche Veränderung bei der Einwirkung von Alkalilauge, worin er sich mit gelber Farbe löst, zu erfahren und auch in analoger Weise wie der Acetondioxalester mit Aminen zu reagiren. — Schliesslich wurde noch die Condensation von Tropinon mit Aldehyden untersucht. Die Condensation von Tropinon mit dem Furfurol zu dem *Difuraltropinon*, $C_{18}H_{17}NO_3$, wurde in der Weise erreicht, dass 4,9 g alkoholfreies Natriumäthylat (2 Mol.) mit 50 ccm wasserfreiem Aether überschichtet und langsam unter sorgfältiger Kühlung und Umschütteln die Lösung von 5 g Tropinon (1 Mol.) und 7 g Furfurol (2 Mol.) in 50 ccm Aether hinzugefügt wurde. Das sich aus dem Reactionsproducte abscheidende *Difuraltropinon* krystallisirt aus absolutem Alkohol, worin es in der Hitze leicht, in der Kälte schwer löslich ist, in schönen, kanariengelben, bei 138° schmelzenden, in heissem Wasser sehr wenig, in kaltem Wasser gar nicht, in Chloroform und Eisessig sehr leicht, in Benzol, Aceton und Essigäther leicht, in Aether ziemlich schwer, in heissem Ligroin schwer löslichen Prismen und Spiessen. Aus Ligroin krystallisirt es in vierseitigen, pleochroitischen Tafeln. In concentrirter Schwefelsäure löst es sich mit intensiv kirschvioletter Farbe, auf Zusatz von Wasser fällt das *Sulfat des Difuraltropinons* in haarfeinen, glänzenden Nädelchen aus. Mit concentrirter Salzsäure giebt das Difuraltropinon eine rothe Färbung. In verdünnten Säuren löst es sich leicht auf, es addirt Brom und entfärbt in Eisessiglösung Kaliumpermanganat sofort. Das Difuraltropinon zeigt grosse Aehnlichkeit mit Furfurolcondensationsproducten anderer Ketone, wie Difurfuralaceton, Difurfuralcyklopentanon, andererseits auch mit dem Dibenzaltropinon. Zum Unterschiede von diesem ist es ein Farbstoff, welcher Wolle schön grünstichig gelb färbt. Das *Difuraltropinonchlorhydrat*, $C_{18}H_{17}NO_3 . HCl$, krystallisirt beim Versetzen der warmen alkoholischen Lösung des Difuraltropinons mit alkoholischer Salzsäure in Büscheln gelber Prismen aus. Nach dem Umkrystallisiren bildet es Bündel gerade abgestumpfter, mikroskopischer, unter Zersetzung bei 237 bis 238° schmelzender, in Wasser sehr leicht, in heissem absolutem Alkohol schwer, in kaltem sehr schwer löslicher Prismen. Das durch Behandeln von Difuraltropinon in Benzollösung mit Jodmethyl gewonnene *Jodmethylat des Difuraltropinons*, $C_{18}H_{17}NO_3 . CH_3J$, ist in Wasser und Alkohol in der Wärme ziemlich leicht, in der Kälte sehr

schwer löslich und krystallisirt aus Wasser in schönen, krystallwasserfreien, pleochroitischen, unter Zersetzung bei 281° schmelzenden Tafeln mit rautenförmigen Flächen. Um dem Einwande zu begegnen, dafs sich bei der Darstellung von Dibenzaltropinon [1]) unter dem Einflufs des gasförmigen Chlorwasserstoffs eine tiefgreifende Reaction statt der zu erwartenden einfachen Condensation vollziehe, wurde versucht, das Dibenzaltropinon mit Hülfe eines möglichst gelinde wirkenden Condensationsmittels zu gewinnen, und dasselbe in der That auch bei der Einwirkung von Tropinon auf Benzaldehyd und alkoholfreies Natriumäthylat oder alkoholische Natriumäthylatlösung, sowie auch sogar unter Anwendung ganz verdünnter Natronlauge erhalten. Aus den alkoholischen Mutterlaugen des so gewonnenen Dibenzaltropinons ein Monobenzalderivat zu isoliren, war nicht möglich. In der Absicht, endlich ein Monobenzalderivat des Tropinons darzustellen, wurde die Condensation mittelst Natriumäthylats untersucht, wobei aber aufser Dibenzaltropinon nur noch eine Verbindung von der Formel $C_{22}H_{23}NO_3$ entsteht, welche durch Eingreifen von zwei Benzaldehydmolekülen in das Tropinon unter Abspaltung von einem einzigen Molekül Wasser gebildet wird und als ein *Diphenyltetrahydro-γ-pyronderivat des Tropinons* anzusprechen ist. Dieses Hydropyronderivat wurde in Form gelblicher Flocken gewonnen, welche unter dem Mikroskope die Umrisse unscharf begrenzter Krystallblättchen erkennen lassen, es enthält nach dem Trocknen im Vacuum über Schwefelsäure noch $^1/_2$ Mol. Krystallwasser, und schmilzt unter Zersetzung bei ca. 115°. Zum Unterschiede von Dibenzaltropinon löst sich dies Hydropyronderivat in concentrirter Salzsäure leicht mit blutrother Farbe auf, welche beim Verdünnen mit Wasser nicht verschwindet; auch mit verdünnter Salzsäure giebt es eine kirschrothe Lösung. Im wasserfreien Zustande ist das Hydropyronderivat in den gewöhnlichen organischen Solventien sehr leicht löslich, im krystallinischen Zustande löst es sich leicht in Alkohol, schwer in Aether und Chloroform. Beim Versetzen der ätherischen Lösung des wasserfreien Hydropyronderivats mit Jodmethyl erhält man ein *Jodmethylat*, $C_{22}H_{23}NO_2 . CH_3J$, welches aus Alkohol in faserigen Aggregaten von Prismen krystallisirt, unter Zersetzung bei 186 bis 187° schmilzt, in kaltem Wasser fast nicht, in siedendem Wasser leicht löslich ist, beim Kochen mit Wasser aber Zersetzung erleidet. *Wt.*

James Johnston Dobbie and Fred. Marsden. Corydaline.

[1]) Vgl. diesen JB., S. 2335.

Part V [1]). — Bei der Oxydation des *Corydalins* mit Salpetersäure entsteht zuerst eine geringe Menge *Corydalinnitrat*, $C_{22}H_{29}NO_4$, HNO_3, dann entsteht *Dehydrocorydalin* und *Corydalinsäure*. Dehydrocorydalin, $C_{22}H_{25}NO_4 + 4H_2O$, ist eine Base, die mit Säuren krystallisirte Salze giebt, auch mit Chloroform giebt sie eine Verbindung $C_{22}H_{25}NO_4 + CHCl_3$. Durch Zink und Salzsäure wird sie zu Corydalin reducirt. Corydalinsäure, $C_{18}H_{17}NO_6$, enthält zwei Methoxylgruppen, sie liefert bei der Behandlung mit Jodwasserstoff eine Substanz von der Zusammensetzung $C_{14}H_9N(OH)_2(COOH)_2$. Bei der Oxydation der Corydalinsäure mit Permanganat entsteht eine Säure von der Zusammensetzung $C_{12}H_6N(OCH_3)_2(COOH)_3$, *Metahemipinsäure*, und eine stickstoffhaltige Säure, $C_9H_7NO_6$, welche eine Methylpyridintricarbonsäure zu sein scheint; ein viertes Oxydationsproduct wurde beobachtet, aber noch nicht näher untersucht. *Ld.*

R. Boehm. Das südamerikanische Pfeilgift Curare in chemischer und pharmakologischer Beziehung. II. Theil. [Schlufs] [2]). — I. *Das Calebassencurare*, das allerdings jetzt ganz vom Markte verschwunden, ist hauptsächlich aus *Strychnos toxifera Benth.* hergestellt. 17 Calebassen aus verschiedenen Bezugsquellen erwiesen sich ziemlich gleich. Die dunkelbraune Masse enthält 5 bis 12 Proc. Feuchtigkeit; der Aschengehalt beträgt nur 6,1 Proc., also die Hälfte vom Tubocurare. Die Wasserlöslichkeit war bei den einzelnen Calebassen sehr verschieden, es waren 34 bis 75 Proc. in Wasser löslich. Die Wirkungsintensität des Calebassencurare schwankt zwischen 1,5 bis 3,0 mg Dosis letalis pro Kilogramm Körpergewicht des Kaninchens. Die wässerige Lösung des Calebassencurare reagirt schwach sauer. Beim Ueberschichten mit concentrirter Schwefelsäure — und auch mit concentrirter Salpetersäure — tritt an der Berührungsstelle eine purpurrothe Färbung auf. Metaphosphorsäure trübt die Lösung nur schwach, Ammoniak und Aetzkali fällen nicht. Jod- und Bromkalium sowie die gebräuchlichen Alkaloidreagentien fällen voluminöse Niederschläge; Goldchlorid wird momentan reducirt. — Das *Curarin* wurde aus dem Calebassencurare durch Ausfällen seiner wässerigen Lösung mittelst Platinchlorid in Form seines Platinsalzes erhalten, dieses, in Alkohol suspendirt, unter Zusatz von etwas alkoholischem Ammoniak durch Schwefelwasserstoff in der Hitze zersetzt, die Base aus der alkoholischen Lösung durch das

[1]) Chem. Soc. J. 71, 657—666. — [2]) Abh. d. Kgl. Sächs. Ges. d. Wiss. 24, 1—52; Ref.: Chem. Centr. 68, II, 1078—1080.

fünffache Volumen Aether gefällt, in einem Gemisch von 4 Thln. Chloroform und 1 Thl. absolutem Alkohol gelöst, die filtrirte Lösung an der Luft verdunstet und der zurückbleibende rothe Lack so lange mittelst Alkohol und Aether gereinigt, bis 0,34 mg für 1 kg Kaninchen tödtliche Dosis sind. Das so dargestellte Curarin, das sich krystallinisch nicht erhalten läfst, ist leicht löslich in Wasser, Alkohol, Methylalkohol, unlöslich in Aether, Chloroform, Benzol, Petroläther, Aceton; es schmeckt intensiv bitter, zersetzt sich oberhalb 150° und verbreitet dann den Geruch nach Trimethylamin. Es ist nicht die Base selbst, sondern das Chlorid, das wechselnde Mengen Salzsäure sehr fest gebunden enthält und folgende Reactionen giebt: I. Concentrirte Schwefelsäure erzeugt mit einer kleinen, aus Alkohol eingetrockneten Menge eine prachtvoll blauviolette Berührungszone, Vanadinschwefelsäure eine dunkel veilchenblaue Färbung. II. Beim Unterschichten der wässerigen Lösung mit concentrirter Schwefelsäure entsteht eine purpurviolette Berührungszone. III. Die eingetrocknete Substanz wird durch concentrirte Salpetersäure schön blutroth und dann braunroth gefärbt. Die wässerige Lösung giebt mit viel concentrirter Salpetersäure eine hellrothe (wie Brucin) Färbung, beim Erwärmen eine dunkel purpurrothe. IV. Metaphosphorsäure erzeugt nur einen schwachen, flockigen Niederschlag. V. Platinchlorid giebt einen voluminösen Niederschlag, Goldchlorid wird sofort reducirt. VI. Jodwasserstoffsäure, Jod- und Bromkalium fällen voluminöse gelbe Niederschläge. VII. Die wässerige Lösung ist optisch inactiv. VIII. Durch Erhitzen mit Wasser oder Mineralsäuren wird das Curarin zersetzt. — Die Formel des Curarins berechnet sich aus seinem Platinsalz zu $C_{19}H_{26}N_2O$. Im Calebassencurare ist es zum Theil als Chlorid, zum Theil als bernsteinsaures Salz enthalten. Aus den Mutterlaugen des Curarins hat Verfasser noch ein ihm ähnliches, in Aether lösliches Alkaloid isolirt, das er als die dem quaternären Curarin entsprechende tertiäre Base anspricht. — II. *Das Topfcurare*, ebenfalls aus dem Handel verschwunden, ist aus *Strychnos Castelnaea Wedd.* hervorgegangen. Dieses Curare, aus zehn Töpfen von vier verschiedenen Bezugsquellen entnommen, besitzt häufig einen eigenthümlichen aromatischen Geruch. Die Löslichkeit, Giftigkeit etc. der einzelnen Präparate ist sehr verschieden; eine Probe besafs 8,33 Proc. Feuchtigkeit und 7,9 Proc. Asche. Zum Unterschied vom Calebassencurare giebt das Topfcurare in wässeriger Lösung mit Metaphosphorsäure sofort einen voluminösen Niederschlag, reducirt Platinchlorid und giebt mit Ammoniak einen Niederschlag. Aus

dem Curare liefsen sich drei Basen isoliren, das *Protocurin*, das *Protocuridin* und das *Protocurarin*. — Das *Protocurin* krystallisirt aus siedendem Methylalkohol in haarförmigen, glänzenden Nadeln, die unter Zersetzung und Entwickelung des Geruchs nach Trimethylamin bei 306° schmelzen. Es ist unlöslich in Wasser, sehr wenig löslich in Aether, Chloroform, Alkohol, Methylalkohol, leicht löslich in verdünnten Säuren, und wird durch Metaphosphorsäure voluminös gefällt. Das Sulfat des Protocurins krystallisirt in rhombischen Tafeln. Aus dem Platinsalz berechnet sich für die Base die Formel $C_{20}H_{23}NO_3$. Das Protocurin besitzt eine schwache Curarewirkung. — Das *Protocuridin*, prismatische Krystalle vom Schmelzp. 274 bis 276°, löst sich leicht in verdünnten Säuren und wird durch die Alkaloidreagentien und auch durch Metaphosphorsäure gefällt. Aus der Analyse seines in gelben Octaëdern krystallisirenden Platinsalzes berechnet sich seine Formel zu $C_{19}H_{21}NO_3$. Protocuridin ist ungiftig. — Das *Protocurarinchlorid* ist ein amorphes, mattrothes Pulver, leicht löslich in Wasser, Alkohol, Methylalkohol und alkoholhaltigem Chloroform. Concentrirte Schwefelsäure färbt es braun, nach Zusatz von Kaliumbichromat violett; concentrirte Salpetersäure löst es mit kirschrother Farbe; Vanadinschwefelsäure färbt es rothviolett; Metaphosphorsäure fällt es voluminös. Bei Einwirkung des Lichtes reducirt es Platinchlorid und ammoniakalische Silberlösung. Aus den Analysen des bei Lichtabschlufs dargestellten Platinsalzes und des Jodides ergiebt sich seine Formel zu $C_{19}H_{25}NO_2$. Das Protocurarin übertrifft an Wirkung das Curarin, schon 0,24 mg Protocurarin sind pro Kilogramm Kaninchen tödtlich. — III. *Ueber einige Curarerinden.* Auffallender Weise fanden sich in dem Korkgewebe Curare und Curin. Durch Erhitzen des Rindencurins mit Methyljodid wurde eine dem natürlichen Curarin an Wirkung gleichende Base erhalten. Danach ist das Rindencurin als eine tertiäre Base anzusehen. *Rh.*

C. Liebermann und F. Giesel. Notiz über Cuskhygrinhydrat[1]). — Das *Cuskhygrin*[2]) nimmt Wasser auf und geht in das in farblosen, bei 40 bis 41° schmelzenden Nadeln krystallisirende Hydrat von der Zusammensetzung $C_{13}H_{24}N_2O + 3^1/_2 H_2O$ über. Dieses Hydrat nimmt Kohlensäure auf, was bei der wasserfreien Base nicht der Fall ist. *Ld.*

P. C. Plugge und A. Rauverda. Fortgesetzte Untersuchungen über das Vorkommen von Cytisin in verschiedenen

---

[1]) Ber. 30, 1113—1115. — [2]) Ber. 28, 579.

Papilionaceen [1]). — Aufser in Arten des Geschlechts von Cytisus kommt das Cytisin, wie frühere Untersuchungen zeigen, in gewissen Species der Geschlechter von Ulex, Genista, Sophora, Baptisia und Euchresta vor. Als Reaction auf Cytisin wurde die von Gorter (Nederl. Tijdschr. Pharm. 7, 234) modificirte Farbenreaction von van de Moer, bestehend aus einer Lösung von Eisenchlorid und Wasserstoffsuperoxyd, angewandt. Hierdurch läfst sich $^{1}/_{10}$ mg Cytisin deutlich nachweisen. Zur Abscheidung des Cytisins wurden die lufttrockenen Samen gepulvert, mit Kalk vermengt und im Extractionsapparat mit Chloroform längere Zeit ausgezogen. Die nach dem Abdestilliren des Chloroforms zurückbleibende Masse, die neben dem Alkaloid noch Fett und Farbstoffe enthielt, wurde dreimal mit Wasser von 100° extrahirt. Aus dieser wässerigen Lösung wurde das Cytisin durch Chloroform ausgeschüttelt. Auf diese Weise sind die Samen von 38 Arten des Geschlechts Cytisus geprüft, weiter 10 Genista-Species, 11 Arten des Geschlechts Saphora, 10 Baptisia-Species, 4 Arten des Geschlechts Ulex, 1 Euchresta, 1 Quagyris, weiter eine oder mehrere Arten der Geschlechter Albizzia, Amorpha, Anthyllis, Arthrolobium, Gleditschia, Glycine, Lathyrus, Psoralia, Robinia und Tetragonolobus. Die Menge des gefundenen Alkaloids schwankte zwischen 1 und 3,5 Proc. *Bru.*

J. Lammers. Beiträge zur Kenntnifs des Cytisins [2]). — Durch Reduction des *Dibromcytisins* in alkalischer Lösung mit Natriumamalgam, sowie in saurer Lösung mit Zink und Schwefelsäure wird *Cytisin* regenerirt, das mit dem natürlichen Cytisin identisch ist. Bei der Einwirkung von Zink und Essigsäure auf Dibromcytisin entsteht *Monobromcytisin*. Von diesem letzteren wurden folgende Derivate dargestellt: das Hydrobromid, das Hydrochlorid, das Monobromcytisinplatinchlorid, Monobromcytisingoldchlorid, Monobromcytisintartrat, das Nitrat, Monobromcytisinmethyljodid, von letzterem die Verbindungen mit Salzsäure, mit Platinchlorid und Goldchlorid. Durch Einwirkung von Silbernitrat auf Monobromcytisin wird das Brom nicht abgespalten. Alkoholische Kalilauge zersetzt weder Monobromcytisin, noch *Dibromcytisin*, auch Anilin zersetzt diese beiden Verbindungen nicht. Das aus Methylcytisin durch Bromeinwirkung erhaltene *Dibrommethylcytisin* und das durch Methylirung von Dibromcytisin erhaltene Dibrommethylcytisin sind identisch, in ihnen ist nicht der Wasserstoff der Imidgruppe durch Brom ersetzt. Durch Ein-

[1]) Arch. Pharm. 234, 685. — [2]) Daselbst 235, 374—400.

wirkung von Chlor auf Cytisin entsteht *Dichlorcytisin*, welches mit Bromwasserstoff, Chlorwasserstoff, Platinchlorid, Goldchlorid krystallisirte Verbindungen liefert. Rauchende Jodwasserstoffsäure vermag das Cytisin weder zu reduciren, noch zu spalten. Durch Erhitzen des Cytisins auf 160° während drei Stunden trat keine wesentliche Veränderung ein, ebenso bewirkte auch Erhitzen mit Chinolin keine Veränderung. *Ld.*

H. W. Schütte. Untersuchungen über Dioscorin, das giftige Alkaloid aus den Knollen von Dioscorea hirsuta [1]). — Das *Dioscorin* krystallisirt in gelbgrünen, platten Krystallen, löst sich in Wasser, Alkohol, Aceton, Chloroform, reagirt stark alkalisch, schmilzt bei 43,5°, schmeckt bitter. Mit Schwefelsäure und Kaliumjodat wird es braungelb, dann bald blauviolett, mit Nitroprussidnatrium und Aetzkali rothviolett. Das *Dioscorinchlorhydrat*, $C_{13}H_{19}NO_2 . HCl + 2 H_2O$, krystallisirt in Nadeln und giebt mit Platinchlorid, sowie mit Goldchlorid Doppelverbindungen. Auf den thierischen Organismus wirkt das Dioscorin ähnlich dem Pikrotoxin. Dioscorin und Dioscorecin von Boorsma sind identisch. *Ld.*

C. G. Santesson. Notiz über Douradinha oder Folia Palicoureae rigidae H. B. K. [2]). — In diesen Blättern ist ein Alkaloid enthalten, welches aus alkoholischer Lösung in farblosen Krystallen erhalten wird. Es färbt eine Mischung von Schwefelsäure und Kaliumbichromat schön rothgelb, dann purpurn, blauroth, endlich mahagonibraun; es ist giftig, aber nicht in hohem Grade. Die Blätter enthalten noch einen anderen, mehr giftigen Körper, der wahrscheinlich eine organische Säure ist. *Ld.*

C. Keller. Zur Prüfung von Extract. Secalis cornut. fluid. [3]). — 1 ccm Ergotin wird mit 8 ccm Wasser und 1 ccm Mayer'scher Jodquecksilberlösung versetzt, die Mischung soll kaum opalisiren; nach Zusatz von verdünnter Salzsäure entsteht ein reichlicher Niederschlag, der bei Keller's Präparat gelblich weifs, bei anderen farbstoffreichen Extracten braun gefärbt ist. Als Specialprüfung auf Cornutin empfiehlt Verfasser 0,5 ccm Ergotin mit dem dreifachen Volumen Wasser und einem Tropfen Ammoniak versetzt, mit Aether auszuschütteln. Der Verdunstungsrückstand wird mit 15 ccm Essigsäure und Spuren Eisenchlorid versetzt, über concentrirte Schwefelsäure geschichtet. An der Berührungsstelle entsteht ein blauvioletter Ring. *Bl.*

---

[1]) Nederl. Tijdschr. Pharm. 9, 131—143; Ref.: Chem. Centr. 68, II, 130—131. — [2]) Arch. Pharm. 235, 143—150. — [3]) Pharm. Zeitg. 42, 328; Ref.: Russ. Zeitschr. Pharm. 36, 266.

Virgil Coblentz. Ueber Gelseminsäure[1]. — Der *Gelseminsäure* kommt die Formel $C_{18}H_9O_8(OH)_2$ zu, sie enthält wahrscheinlich eine Aldehyd- oder Ketongruppe. Robbins u. A. haben angenommen, dafs Gelseminsäure mit *Aesculin* identisch ist, das ist aber unrichtig, denn die beiden Substanzen zeigen verschiedene Eigenschaften. *Ld.*

Virgil Coblentz. Gelseminsäure[2]. — Diese Substanz giebt nach Verfasser, bei jeder Art der Elementaranalyse, graphitische, unverbrennliche Kohle. *Bl.*

Otto Fischer. Ueber Harmin und Harmalin III[3]. — Durch fortgesetzte Untersuchungen wurde der Beweis erbracht, dafs sowohl *Harmin*, wie *Harmalin*, *Dihydroharmalin*, *Apoharmin* und *Dihydroapoharmin* secundäre Basen sind. Harmin und Harmalin sind optisch inactiv. Die Ueberführung von Harmalin in Harmin durch Oxydation erfolgt am zweckmäfsigsten durch Anwendung von Kaliumpermanganat. *Methylharmin*, $C_{18}H_{11}(CH_3)N_2O$, wird aus jodwasserstoffsaurem Methylharmin mit heifser Kalilauge abgeschieden, es schmilzt bei 209°, zieht begierig Kohlensäure an und geht bei der Oxydation in *Methylharminsäure* über. Methylharmin mit Jodmethyl unter Druck erhitzt, liefert das Additionsproduct $C_{14}H_{14}N_2O.CH_3J$, aus dem durch Silbernitrat das Nitrat $C_{15}H_{17}N_3O_4$ erhalten wird, das in wässeriger Lösung himmelblau fluorescirt. Das *Acetylharmalin* ist leicht zersetzlich, es schmilzt bei 204 bis 205°. *Methylharmalin*, $C_{14}H_{16}N_2O$, wird durch Kochen der Verbindung von Harmalin und Jodmethyl mit Barytwasser erhalten, es schmilzt bei 162° und addirt nochmals Jodmethyl. *Dihydroharmalin* wird am besten durch Einwirkung von Natrium auf eine Lösung von Harmalin in Amylalkohol dargestellt. *Acetylhydroharmalin* schmilzt bei 239°, *Benzoylhydroharmalin* bei 158 bis 159°. Harminsäure bildet analog der Phtalsäure beim Erwärmen mit Resorcin und Schwefelsäure eine Substanz, die in alkalischer Lösung stark grüngelbe Fluorescenz zeigt. *Methylharminsäure* wird entweder durch Oxydation des Methylharmins oder durch Methyliren der Harminsäure dargestellt; ihre Zusammensetzung entspricht der Formel $C_{11}H_{10}N_2O_4$. *Aethylharminsäure*, $C_{10}H_7N_2O_4(C_2H_5)$, wird durch Erhitzen einer alkoholischen Harminsäurelösung mit Kalilauge und Jodäthyl gewonnen. Die Molekulargewichtsbestimmung nach der Gefrierpunktsmethode er-

---

[1]) Chemikerzeit. 21, Rep. 218. — [2]) Amer. J. Pharm. 69, 228—231; Ref.: Amer. Chem. Soc. J. 19, 93—94. — [3]) Ber. 30, 2481—2489; vgl. JB. f. 1885, S. 1727—1729; f. 1889, S. 2024 ff.

giebt für das *Apoharmin* die Formel $C_8H_8N_2$. Aus dem Apoharmin entsteht durch Kochen mit Salpetersäure eine Nitroverbindung, durch Erwärmen mit Jodmethyl das *Methylapoharmin*, $C_9H_{10}N_2$. *Ld.*

H. Ritthausen. Zur Darstellung der Alkaloide der gelben Lupinen [1]). — Eine einfache Methode zur Darstellung der *Alkaloide der gelben Lupine* aus dem weingeistigen Extract wird angegeben. *Ld.*

A. Soldaini. Ueber die Alkaloide von Lupinus albus [2]). — Es werden mehrere Salze des *linksdrehenden* und des *inactiven Alkaloids* der *weifsen Lupine* beschrieben. Die Oxydation des rechtsdrehenden Alkaloids mit Kaliumpermanganat in saurer Lösung liefert in der Kälte eine Base, eine Säure, Kohlensäure und Ammoniak, in der Wärme dagegen nur eine stickstoffhaltige Säure, Kohlensäure und Ammoniak; die Oxydation in alkalischer Lösung liefert in der Kälte und in der Wärme eine Base und eine krystallisirte Säure. Zum Schlusse werden noch einige Vermuthungen über die Constitution dieser Basen ausgesprochen und ferner werden die physiologischen Wirkungen derselben auf Grund angestellter Versuche mitgetheilt. *Ld.*

Ernst Schmidt. Ueber die Alkaloide der Lupinensamen [3]). — Die Differenzen in den Angaben über die chemische Natur der *Alkaloide* der Lupinensamen haben eine erneute Untersuchung derselben veranlafst. Aus den Untersuchungen von Davis geht hervor, dafs das flüssige und das zerfliefsende *Lupanin* der *weifsen Lupine* je identisch ist mit dem flüssigen Alkaloid aus der *blauen Lupine*. Diese Lupanine lassen sich leicht in den festen Aggregatzustand überführen, sie krystallisiren in farblosen, bei 44° schmelzenden Nadeln, ihre wässerige Lösung ist rechtsdrehend. Diese Rechtslupanine enthalten weder eine Hydroxyl-, noch Methoxyl-, noch Keton-, noch Aldehydgruppe. Das Hydrochlorid erleidet in alkoholischer Lösung bei Einwirkung von Brom eine Spaltung, bei der unter Wasseraufnahme die zwei neuen Basen $C_8H_{15}NO$ und $C_7H_{11}NO$ entstehen. In den Samen der weifsen Lupine hatte Soldaini [4]) drei Alkaloide nachgewiesen, ein flüssiges, ein zerfliefsliches und ein optisch inactives, bei 99° schmelzendes. Nach Davis sind die beiden ersten identisch und nach der Formel $C_{15}H_{24}N_2O$ zusammengesetzt, das inactive ist eine racemische Vereinigung gleicher Moleküle von Rechts- und Links-Lupanin

[1]) Chemikerzeit. 21, 718. — [2]) Arch. Pharm. 235, 368—374. — [3]) Daselbst, S. 192—198. — [4]) JB. f. 1893, S. 1652.

Bezüglich der Alkaloide der gelben Lupine haben die Untersuchungen von Berend gelehrt, dafs nur die Angaben von Baumert[1]) den thatsächlichen Verhältnissen entsprechen, für das schön krystallisirende *Lupinin* wurde die Formel $C_{21}H_{40}N_2O_2$, für das flüssige *Lupinidin* die Formel $C_8H_{15}N$ bestätigt. Die Samen der schwarzen Lupine enthalten nach den Untersuchungen von C. Gerhard Lupinin und Lupinidin, welche identisch mit den Basen der gelben Lupine sind. Die Samen der *perennirenden Lupine* enthalten nach C. Gerhard's Untersuchungen r-Lupanin und ein zweites Alkaloid, dessen Untersuchung noch nicht beendet ist. Die Zahl der bis jetzt bekannten, präexistirend vorkommenden Lupinenbasen beläuft sich somit vorläufig auf folgende vier: r-Lupanin, inactives Lupanin, Lupinin und Lupinidin. Diese von E. Schmidt zusammengestellten Resultate sind aus folgenden Untersuchungen hervorgegangen: L. Sherman Davis, Die Lupanine der weifsen Lupine. Derselbe, Das Lupanin der blauen Lupine. Derselbe, Beiträge zur Kenntnifs des r-Lupanins. L. Berend, Ueber das Lupinin und das Lupinidin der gelben Lupine. K. Gerhard, Ueber die Alkaloide der schwarzen Lupine. Derselbe, Ueber die Alkaloide der perennirenden Lupine. Derselbe, Notiz über die Alkaloide der Samen von Lupinus affinis, L. albo-coccineus, L. Cruikshanksi, L. Moritzianus, L. mutabilis, L. pubescens[2]). *Ld.*

L. Sherman Davis. Die Lupanine der weifsen Lupine[3]). — Bei 100° getrocknete, grob zerkleinerte Samen werden mit 95proc. Alkohol, der 1 Proc. Salzsäure enthält, ausgezogen. Nach dem Verdampfen des Alkohols bleibt ein dicker, brauner Syrup. Um das Fett aus letzterem abzuscheiden, wurde der Rückstand längere Zeit mit dem dreifachen Volumen Wasser erhitzt. Das Fett scheidet sich in grofsen Tropfen auf der Oberfläche ab. Nach dem Filtriren wird die Flüssigkeit neutralisirt, eingeengt und nochmals filtrirt. Der so gewonnene gelbbraune Extract wird mit 50proc. Natronlauge stark alkalisch gemacht und mit Chloroform ausgeschüttelt. Nach dem Abdestilliren des Chloroforms bleiben die Alkaloide als braune, stechend riechende, bitter schmeckende Flüssigkeit zurück, die zur Trennung der Alkaloide von einander mit Salzsäure schwach angesäuert und zu einem dicken Brei eingedampft wird. Die Masse erstarrt krystallinisch; die abgesaugten Krystalle werden aus Wasser umkrystallisirt, sie

[1]) JB. f. 1881, S. 974. — [2]) Vgl. hierzu die folgenden Referate. — [3]) Arch. Pharm. 235, 199—217.

bestehen aus r-Lupaninhydrochlorid. Die Mutterlauge dieses Hydrochlorids diente zur Gewinnung von inactivem Lupanin. 20 g Samen ergaben 60 g r-Lupaninchlorhydrat. A. *r-Lupanin und seine Salze.* Zum Vergleich mit dem in der blauen Lupine vorkommenden Lupanin wurden einige Salze hergestellt. r-Lupaninchlorhydrat, $C_{15}H_{24}N_2OHCl + 2H_2O$, farblose, lange, rhombische Krystalle; Schmelzp. 127°. — r-Lupaninbromhydrat, $C_{15}H_{24}N_2O.HBr + 2H_2O$, Schmelzp. 111 bis 112°. Das Salz ist identisch mit dem bromwasserstoffsauren Lupanin aus der blauen Lupine. — r-Lupaninjodhydrat, $C_{15}H_{24}N_2O.HJ + 2H_2O$, monokline Krystalle, Schmelzp. 184 bis 185°. — r-Lupaninmethyljodid, $C_{15}H_{24}N_2O.CH_3J$, glänzende Krystalle, Schmelzp. 239 bis 241°. Aufserdem wurden noch hergestellt das Gold- und Platindoppelsalz, das rhodanwasserstoffsaure Salz, $C_{15}H_{24}N_2O.HCNS + H_2O$, Schmelzp. 189 bis 190°; specifisches Drehungsvermögen $[\alpha]_D = 46,8°$. Das r-Lupanin, $C_{15}H_{24}N_2O$, scheidet sich aus der gesättigten wässerigen Lösung des Chlorhydrates auf Zusatz von Soda als farbloses Oel ab, das allmählich zu feinen Nädelchen erstarrt. B. *Inactives Lupanin und seine Salze.* Die Base wurde gewonnen aus dem Rückstande, der keine Krystalle von r-Lupaninchlorhydrat mehr abschied, und zwar durch Hinzufügen von einem Ueberschufs 50proc. Natronlauge und eines gleichen Volumens Aether. Der nach dem Verdampfen des Aethers bleibende Rückstand wurde aus Petroläther krystallinisch erhalten; Schmelzpunkt desselben 99°; leicht löslich in Alkohol, Aether, Petroläther, Chloroform und Wasser. Aus 20 g Samen wurden 30 g Base erhalten. Salze: Jodwasserstoffsaures inactives Lupanin, $C_{15}H_{24}O_2N.HJ + 2H_2O$, Schmelzp. 184 bis 185°. Das Golddoppelsalz, $C_{15}H_{24}N_2O.HCl.AuCl_3$, schmilzt bei 177 bis 178° unter Zersetzung. Inactives Lupaninmethyljodid, $C_{15}H_{24}N_2O.CH_3J$, schmilzt bei 239 bis 241°. Inactives rhodanwasserstoffsaures Lupanin, $C_{15}H_{24}N_2O.HCNS + H_2O$, Schmelzp. 124°. Dies Salz ist ein Gemenge von r- und l-Lupaninrhodanid. Das inactive Lupanin hat also durch Ueberführung in Rhodanid eine Spaltung erlitten; das r-Lupaninrhodanid bildet hellgelbe Krystalle, $[\alpha]_D = + 47,1°$; l-Lupaninrhodanid farblose Krystalle, $[\alpha]_D = - 47,1°$. Die aus l-Lupaninrhodanid mit heifs gesättigter Sodalösung abgeschiedene Base krystallisirt schwerer als das r-Lupanin; Schmelzpunkt von l-Lupanin 43 bis 44°. Das Golddoppelsalz schmilzt bei 188 bis 189°, Platindoppelsalz bildet röthlich gelbe Nädelchen. Löst man gleiche Mengen von r- und l-Lupanin in wenig Wasser, verdampft die Lösung bei mäfsiger Wärme und krystallisirt aus Petroläther

um, so erhält man das bei 99° schmelzende inactive Lupanin. r- und l-Lupanin schmelzen je bei 44°. *Bru.*

L. Sherman Davis. Das Lupanin der blauen Lupine[1]) — In der blauen Lupine ist nur r-Lupanin enthalten, das ebenso isolirt wurde, wie das aus der weifsen Lupine. Die Salze waren vollständig identisch mit denen des r-Lupanins aus der weifsen Lupine. *Bru.*

L. Sherman Davis. Beiträge zur Kenntnifs des r-Lupanins[2]). — Aus dem Verhalten des r-Lupanins gegen Hydroxylamin und gegen Phenylhydrazin geht hervor, dafs in dieser Base weder eine Keton-, noch eine Aldehydgruppe enthalten ist. Da ferner Acetylchlorid, Benzoylchlorid und Essigsäureanhydrid nicht acidylirend wirken, so ist auch das Vorhandensein einer Hydroxylgruppe ausgeschlossen. Durch Acetylchlorid entsteht aus dem Chlorhydrat eine Verbindung $C_{15}H_{24}N_2O . 2 HCl + 2 H_2O$, Schmelzp. 155 bis 162°. Dieselbe bildet sich auch beim Erhitzen des salzsauren Lupanins mit rauchender Salzsäure unter Druck oder bei mehrwöchentlichem Stehen des Chlorhydrats mit 25 proc. Salzsäure über Aetzkalk und Schwefelsäure im Exsiccator. Es wird also durch rauchende Salzsäure aus dem Lupanin kein Wasser abgespalten, jedoch wird das Drehungsvermögen vermindert resp. aufgehoben. — Durch die Einwirkung einer gekühlten alkoholischen Bromlösung auf eine alkoholische Lösung von r-Lupaninchlorhydrat entsteht ein orangegelber Niederschlag des Perbromids, $C_8H_{15}NO . HBr . Br$. Löst man dies Perbromid in 95 proc. Alkohol und kocht, so wird die dunkelrothe Flüssigkeit vollkommen farblos, und beim Abkühlen scheidet sich das bromwasserstoffsaure Salz einer neuen Base, $C_8H_{15}NO$, in weifsen, seideglänzenden Nadeln aus, die, bei 100° getrocknet, bei 223 bis 224° schmelzen. Das Perbromid entsteht auch, wenn man Brom direct auf bromwasserstoffsaures r-Lupanin einwirken läfst. Das Goldsalz der neuen Base, $C_8H_{15}NO . HCl . AuCl_3$, schmilzt bei 195°. Diese Base besitzt eine Hydroxylgruppe, denn das Chlorhydrat giebt mit Acetylchlorid eine dickflüssige, farblose Verbindung $C_8H_{14}(C_2H_3O)NO . HCl$, die ein Goldsalz, Schmelzp. 155°, und ein Platinsalz bildet. Aus der mit Wasser versetzten Lauge des Perbromids erhält man durch Eindampfen und Versetzen des Rückstandes mit Chlorsilber und Platinchlorid das Platinsalz, $(C_7H_{11}NO . HCl)_2 PtCl_4 + 4^1/_2 H_2O$, einer zweiten Base, die ebenfalls eine OH-Gruppe besitzt, denn ihr salzsaures Salz giebt mit Acetylchlorid

[1]) Arch. Pharm. 235, 218—228. — [2]) Daselbst, S. 229—240.

ein öliges Acetylderivat, dessen Platinsalz, $(C_7H_{10}.C_2H_3O.NO.HCl)_2PtCl_4 + 4^1/_2H_2O$, blafsrothe, durchscheinende Krystalle bildet. Das r-Lupaninchlorhydrat wird also durch Brom unter Wasseraufnahme in die beiden Basen $C_8H_{15}NO$ und $C_7H_{11}NO$ zerlegt. Die Formel für r-Lupanin ist demnach zunächst in $C_8H_{14}N{-}O{-}C_7H_{10}NO$ aufzulösen. *Bru.*

E. Schmidt. Ueber die Alkaloide der Lupinensamen. II. L. Berend. Ueber das Lupinin und das Lupinidin der gelben Lupine [1]. — Zur Darstellung der Alkaloide aus den grob geschrotenen Samen werden diese mit alkoholischer Salzsäure systematisch ausgezogen und die alkoholischen Auszüge abgedampft, mit Wasser versetzt, von mitgelöstem Fett abfiltrirt, das Filtrat alkalisirt und das Basengemenge mit Aether extrahirt. Die Trennung von Lupinin und Lupinidin kann entweder durch die Sulfate geschehen, da Lupinidinsulfat in absolutem Alkohol unlöslich ist, oder in Form der Quecksilberchloridverbindung geschehen, da Lupinidinquecksilberchlorid in kaltem Wasser nahezu unlöslich ist. Das *Lupinin* krystallisirt sehr schön aus Petroläther in Nadeln oder Tafeln, besitzt die Zusammensetzung $C_{21}H_{40}N_2O_2$ und schmilzt bei 67 bis 68°. Die Base ist in warmem Wasser weniger löslich als in kaltem und scheidet sich daher beim Erwärmen in kleinen Tröpfchen aus. Lupininplatinchlorid, $C_{21}H_{40}N_2O_2PtCl_4\,2\,HCl + H_2O$, zeigt den Schmelzp. 163 bis 164°. Das Goldsalz bildet sternförmig gruppirte Nadeln, ist wasserfrei und schmilzt bei 196 bis 197°. Eine Lösung von Lupinin von 3,16 Proc. zeigte eine Ablenkung von $[\alpha]_D = -26°$, diese Ablenkung ist von der Concentration abhängig, so dafs eine Lösung von 0,95 Proc. nur die Ablenkung — 20° zeigte. In 2proc. Lösung betrug die Rotation des Chlorhydrates: $[\alpha]_D = -14°$. Brom erwies sich ohne jede Einwirkung auf das Lupinin. Rauchende Salzsäure, sowie Phosphorpentoxyd führen das Lupinin in *Anhydrolupinin*, $C_{21}H_{38}N_2O$, und *Dianhydrolupinin*, $C_{21}H_{36}N_2$, über. Dagegen konnte Verfasser ein Oxylupinin, $C_{21}H_{40}N_2O_5$, mit Phosphorpentoxyd nicht erhalten. Das Goldsalz des Dianhydrolupinins schmilzt bei 150°. Das Platinsalz bildet kleine dunkelrothe Krystalle. Die Entstehung einer Diacetylverbindung, deren Goldsalz bei 120° schmolz, beweist das Vorhandensein zweier alkoholischer Hydroxyle. Diese beiden Hydroxylgruppen lassen sich durch Chlor ersetzen, doch ist das Dichlorid sehr wenig beständig. Lupinin, sowie Dianhydrolupinin lagern je 2 Mol. Methyljodid an, verhalten sich also als

[1]) Arch. Pharm. 235, 262—289.

tertiäre Basen. Das Goldsalz des Dianhydrolupininjodmethylats zeigt den Schmelzp. 180°. — *Lupinidin*, $C_8H_{15}N$, wurde nur als ein sich an der Luft veränderndes Oel von einem an Fruchtäther erinnernden Geruch erhalten. Das Sulfat ist wasserfrei und verkohlt bei 180°, ohne zu schmelzen. Das Platinsalz bildet rhombische Krystalle, die intensiv roth sind und bei 227° schmelzen. Das Salz enthält 2 Mol. H_2O. Das Goldsalz bildet gelbe Kryställchen vom Schmelzp. 189°. Sehr charakteristisch ist die Quecksilberchloridverbindung, die ein weifses Krystallpulver darstellt und in kaltem Wasser unlöslich ist. Das Salz zersetzt sich bei 200°. Das neutrale Jodid, $C_8H_{15}N.HJ.{}^1/_2H_2O$, wird durch Umsetzen in Lösungen von Chlorid mit Jodkalium erhalten und bildet weifse Blättchen. Ein basisches Jodid, $(C_8H_{15}N)_2HJ$, erhält man aus der Base durch Behandlung mit starker Jodwasserstoffsäure. Aus Wasser umkrystallisirt, wurden weifse Rhomben oder Blättchen erhalten. Methyljodid lagert sich nicht an, sondern es wird dabei nur das basische Jodid gebildet; eben so wenig gelang die Bromirung. Eine Molekulargewichtsbestimmung mit dem neutralen Jodid ergab, dafs dieses der Formel entsprechendes Molekulargewicht besitzt. Die Lupinidinsalze drehen das polarisirte Licht sämmtlich stark nach links. *Mr.*

K. Gerhard. Ueber die Alkaloide der schwarzen Lupine [1]. — Die schwarze Lupine ist eine Spielart der gelben Lupine und hat sich als constant erwiesen. Die schwarzen Lupinen enthalten 0,8659 Proc. Alkaloid auf Lupinin bezogen. Verfasser konnte die von Berend gemachten Angaben über das Lupinin nur bestätigen. Die Dichte beträgt bei 15° 1,005. Das Platinsalz wurde der Beschreibung von Berend entsprechend gefunden, während für das Goldsalz der Schmelzp. 211 bis 215° gefunden wurde. Das Chlorid bildet rhombische Krystalle vom Schmelzp. 212 bis 213°. Das Bromid zeigt den Schmelzp. 163 bis 171°. Neben Lupinin wurde auch Lupinidin aufgefunden, das sich durch die Schwerlöslichkeit seines Platinsalzes in Wasser und Alkohol trennen liefs. Das Platinsalz und das Sulfat entsprechen den Angaben von Berend. Die Rotation des Sulfats beträgt $[\alpha]_D = -15,33°$. Das neutrale Jodid schmilzt bei 245 bis 247°, das basische Jodid bei 229 bis 230°. Das Quecksilbersalz bildet weifse, federartige Krystalle, die bei 214° unter Zersetzung schmelzen. Während die reine Base nicht unangenehm riecht, wird sie an der Luft unter Annahme eines unangenehmen Geruches verändert. *Mr.*

---

[1]) Arch. Pharm. 235, 342—355.

K. Gerhard. Ueber die Alkaloide der perennirenden Lupine [Lupinus polyphyllus][1]). — Die perennirende Lupine enthält nach den Angaben des Verfassers 1,1829 Proc. Alkaloid. Nach der Extraction mit Chloroform und Abdestilliren blieb ein gelber fluorescirender Syrup zurück, der nicht krystallisirt. Schliefslich gelang es durch Ueberführung in das Jodid, 20 Proc. des Alkaloidextractes als *r-Lupanin* zu isoliren. Die Base sowie ihre Salze wurden in Uebereinstimmung mit den Angaben von Davis[2]) gefunden. *Mr.*

K. Gerhard. Notiz über die Alkaloide der Samen von Lupinus affinis, L. albo-coccineus, L. Cruikshanksi, L. Moritzianus, L. mutabilis, L. pubescens[3]). — Von den vorstehenden Lupinenarten enthielten Alkaloid:

Lupinus affinis	0,55304	Proc.
„ albo-cocc.	0,86552	„
„ Cruikshanksi	1,32928	„
„ Moritzianus	0,78864	„
„ mutabilis	1,17552	„
„ pubescens	1,31192	„

Es scheinen in den Samen dieser Lupinen, nach dem Verhalten ihrer Gold- und Platinsalze zu urtheilen, noch unbekannte Alkaloide vorzuliegen. Nur L. mutabilis scheint Lupanin zu enthalten. *Mr.*

K. Morishima. Chemische und pharmakologische Untersuchungen der Lycoris radiata Herb.[4]). — Aus Lycoris radiata Herb. wurden zwei Alkaloide, Lycorin und Sekisanin, isolirt. Die von der schwarzen Schale befreiten, zerkleinerten und an der Luft getrockneten Zwiebeln der Pflanze werden durch wochenlanges Stehen mit 80 proc. Alkohol extrahirt. Der Eindampfungsrückstand des Extractes wird mit Kalkmilch und Alkohol zur Entfernung der Kohlenhydrate geschüttelt, filtrirt, mit Essigsäure angesäuert und unter Wasserzusatz auf dem Wasserbade eingedampft. Der Rückstand wird mit Kalkmilch alkalisch gemacht und mit Essigäther extrahirt. Der Extract wird mit schwefligsäurehaltigem Wasser geschüttelt, dann wird der Ester verjagt und mit Soda das Lycorin gefällt. Es wird noch einige Male aus seiner Lösung gefällt und dann aus Alkohol umkrystallisirt. Es färbt sich bei 235° gelb und zersetzt sich bei 250° völlig. Es ist

[1]) Arch. Pharm. 235, 355—363. — [2]) Dieser JB., S. 2355. — [3]) Arch. Pharm. 235, 363—364. — [4]) Chem. Centr. 69, I, 254—255; Arch. exp. Pathol. u. Pharmakol. 40, 221—240.

schwer löslich in den üblichen Lösungsmitteln. Das Platinsalz schmilzt bei 210°. Lycorin wird von concentrirter Schwefelsäure farblos gelöst, doch wird die Lösung bald ockerroth. Das Chlorhydrat schmilzt bei 208°. Das Lycorin hat die Formel $C_{32}H_{32}O_8N_2$ und das Chlorhydrat $C_{32}H_{32}O_8N_2 . 2HCl + 2H_2O$. Das Sekasin wird durch Ausschütteln der Mutterlaugen des Lycorins mit Aether erhalten. Es krystallisirt aus verdünntem Alkohol in farblosen Säulen und schmilzt bei 200°. Das Platinsalz schmilzt bei 194°. Es hat die Zusammensetzung $C_{34}H_{26}N_2O_9$. Das Lycorin bewirkt Erbrechen und Durchfall und in grofsen Dosen Gehirnlähmung. *v. Lb.*

L. F. Kebler und Ch. H. Lawali. Recherche et dosage de l'amidon dans l'opium [1]). — 10 g Opium werden mit kaltem Wasser extrahirt; der Rückstand wird mit 200 ccm alkoholischem Kali 15 Minuten auf dem Wasserbade erhitzt; darauf wird heifs filtrirt und der Rückstand mit heifsem Alkohol so lange ausgewaschen, bis man ein farbloses Filtrat erhält. Nach dem Verjagen des Alkohols wird der Rückstand mit 200 ccm Wasser und 16 ccm Salzsäure vom spec. Gew. 1,16 versetzt und diese Mischung drei Stunden am Rückflufskühler gekocht. Nach dem Erkalten neutralisirt man mit Soda, filtrirt und füllt auf ein bestimmtes Volumen auf. In dieser Lösung wird der Zucker titrimetrisch oder gewichtsanalytisch bestimmt; die Menge Zucker, mit 0,9 multiplicirt, giebt die Menge der vorhandenen Stärke mit Einschlufs der Menge der Pentosane und anderer Kohlenhydrate. *Hf.*

E. H. Farr and R. Wright. The determination of alkaloids [2]). — Die von der British Pharmacopoeia vorgeschriebene Methode zur Bestimmung des *Morphingehaltes* im *Opium* ist für pharmaceutische Zwecke ausreichend, doch könnten durch einige Abänderungen noch genauere Resultate erzielt werden. Am Schlusse der Abhandlung sind noch einige Erfahrungen über das Trocknen der Alkaloide mitgetheilt. *Ld.*

A. Grandval und H. Lajoux. Zur Bestimmung von Morphin im Opium [3]). — 10 g Opium werden mit Wasser ausgelaugt, die Filtrate auf dem Wasserbade bis zum Volumen von 13 ccm eingedampft, dann mit gleichem Volumen von 95 proc. Alkohol versetzt und vom Calciummeconat und -sulfat abfiltrirt. Dem letzten Filtrate wird Ammoniak in kleinem Ueberschusse zugesetzt und das abgeschiedene Morphin und Narcotin gesammelt und gewogen.

---

[1]) J. Pharm. Chim. 6, 305. — [2]) Pharm. J. 1897, S. 202—203. — [3]) J. Pharm. Chim. 6, Nr. 4; Ref.: Pharm. Zeitg. 42, 149.

Das Narcotin wird dann in Chloroform gelöst und das übrigbleibende Morphin gewogen. *Wr.*

C. Montemartini und D. Trasciatti. Ueber die Bestimmung des Morphins im Opium [1]). — Die Verfasser besprechen eingehend die zahlreichen gebräuchlichen Verfahren zur Bestimmung des Opiums und arbeiten ein neues aus, das sie „Kochsalzverfahren" nennen und welches den wahren Gehalt an Morphin ergeben soll. Nach diesem Verfahren werden 10 g bei 100° getrocknetes, gepulvertes Opium mit 100 ccm einer mindestens 20 proc. Kochsalzlösung in der Kälte digerirt, die Digestion wird mit immer neuen Mengen Kochsalzlösung so oft wiederholt, bis das Filtrat ungefärbt und morphinfrei abläuft. Die Auszüge werden unter Umrühren zur Trockne gebracht und der Rückstand wird mit Alkohol extrahirt. Der Verdunstungsrückstand desselben wird mit 25 ccm schwachem Ammoniakwasser 24 Stunden stehen gelassen, durch ein tarirtes Filter gegossen und mit gesättigter Morphinlösung gewaschen. Nach dem Trocknen bei 100° werden die Verunreinigungen mit Chloroform extrahirt; das Filter wird nach abermaligem Trocknen gewogen. Durch die Behandlung mit Kochsalzlösung sollen von Anfang an weit weniger Verunreinigungen aufgenommen werden, als durch Wasser, Barytlösung etc. Folgende Methoden werden insbesondere mit dieser neuen verglichen: das Verfahren nach Flückiger der italienischen Pharmakopöe [2]), die Helfenberger Methoden [3]), die Methode von Langlois [4]), die volumetrische Bestimmung von Guichard [5]), das Verfahren von Cannepin und van Eyk [6]), die Methoden von Perger [7]) und von Squibb [8]). Nur die beiden letzten Methoden geben dem wahren Gehalte nahekommende Resultate, wie aus einer tabellarischen Zusammenstellung ersichtlich gemacht wird; die anderen Verfahren erscheinen den Verfassern ganz minderwerthig. *Bl.*

E. Vongerichten. Ueber Ammoniumbasen aus der Gruppe des Morphins [9]). — Das Chlor des Chlorocodids läfst sich durch Behandeln mit verdünnten Säuren leichter abspalten, als durch Alkalien. Auffallend ist das Verhalten des *Chlorocodidmethylhydroxyds;* kocht man die wässerige Lösung der freien Base kurze Zeit, so verschwindet die anfangs alkalische Reaction vollständig und Silbernitrat erzeugt dann starke Fällung; es entsteht dabei zuerst das Chlorid einer Ammoniumbase, die beim Kochen mit

[1]) Gazz. chim. ital. 27, II, 302—335. — [2]) Pharm. Zeitg. 1879. — [3]) Jahrb. der Pharm. Toxik. 22, 121; 23, 86. — [4]) Daselbst 16 u. 17, 255. — [5]) J. Pharm. Chim. [5] 6, 68. — [6]) JB. f. 1893, S. 2252. — [7]) JB. f. 1884, S. 1630. — [8]) JB. f. 1882, S. 1335. — [9]) Ann. Chem. 297, 204—220.

Natronlauge eine tertiäre Base giebt, welche sich wahrscheinlich vom Apocodeïn ableitet. Andere Säureester von Ammoniumbasen aus der Reihe des *Morphins*, *Codeins* und *Methylmorphimetins* verhalten sich zumeist analog dem *Chlorcodidmethylhydroxyd*, d. h. der acylirende Rest spaltet sich ab unter Bildung des Salzes einer Ammoniumbase, in der aber das alkoholische Hydroxyl erhalten ist. In manchen Fällen tritt die Abspaltung der acylirenden Gruppe durch blofses Erwärmen der betreffenden Ammoniumbase nicht ein, wenn nämlich diese letztere die Eigenschaft eines Phenolbetaïns hat; das *Morphimethylhydroxyd* hat diese Eigenschaft, es vereinigt sich mit Jodmethyl direct zu Codeinmethyljodid. Das *Brommorphin* liefert ein in langen Nadeln krystallisirendes Methylhydroxyd und dieses vereinigt sich mit Jodmethyl zu *Bromcodeinmethyljodid*. Analog verhält sich auch das *Brommonoacetylmorphinmethylhydroxyd* mit acetylirtem alkoholischem Hydroxyl; es spaltet das Acetyl beim Erwärmen nicht ab und vereinigt sich mit Jodmethyl zu einem Codeïnabkömmling, dem *Bromacetylcodeïnmethyljodid*; hier liegt also ein acylirtes Betaïn vor und diese Körper sind beim Erwärmen beständig. Ganz anders verhalten sich aber andere acylirte Ammoniumverbindungen des Morphins, Codeïns und Methylmorphimetins. Die alkalisch reagirende Lösung des *Bromdiacetylmorphinmethylhydroxyds* verliert beim Erhitzen die alkalische Reaction, das Hydroxyd geht in das essigsaure Salz Brommonoacetylmorphinmethylhydroxyd über; aus dem acetylirten Phenolhydroxyl des Morphins spaltet sich im vorliegenden Falle Essigsäure ab. Das Bromacetylcodeïnmethylhydroxyd zerfällt beim Erhitzen der wässerigen Lösung in das Acetat einer Ammoniumbase, das, mit einer der Essigsäure entsprechenden Menge Alkali weiter erhitzt, glatt das dem Methylmorphimethin entsprechende Bromderivat liefert. Ebenso verhalten sich die Methylhydroxyde des Acetylcodeïns und des Acetylmethylmorphimethins; diese sind keine Betaïne, sondern wirkliche Ammoniumbasen. Das Brommorphin wurde durch Bromiren des Diacetylmorphins gewonnen; durch diese Substitution verliert das Morphin einige seiner Eigenschaften. Das Brommorphin liefert beim Oxydiren kein dem Pseudomorphin entsprechendes Product. Beim Bromiren des Diacetylmorphins tritt das Brom an Stelle desselben Wasserstoffs, der auch im Codeïn so leicht substituirbar ist. *Ld.*

E. Vongerichten. Ueber Morphinmethylhydroxyd [1]). — Das

[1]) Ber. 30, 354—357.

Morphinmethylhydroxyd verhält sich wie ein hydrolysirtes Phenolbetaïn; Jodmethyl addirt sich schon in der Kälte glatt; es entsteht in fast quantitativer Ausbeute Codeïnmethyljodid und aus diesem beim Kochen mit Alkali *Methylmorphimethin.* Die Bildung des Codeïnjodmethylates entspricht der Bildung von Trimethylanisolammoniumjodid aus Dimethylanisol und aus Trimethylphenolammonium. Faſst man das Morphinmethylhydroxyd so auf, wie Grieſs die methylirten Phenolammoniumbasen, so findet die Beständigkeit des Stickstoffringes im Morphiummethylhydroxyd genügende Erklärung. Morphinmethyljodid ist nur scheinbar beständig, es steht nichts im Wege, eine Lösung desselben in verdünnter Natronlauge als die Lösung eines Gemenges von Morphinmethylhydroxyd, Jodnatrium und Natronhydrat in Wasser zu betrachten. *Ld.*

E. Vongerichten [1]) hat die Untersuchung des Morphins wieder aufgenommen und in mehreren Mittheilungen neue Beiträge zur Kenntniſs des Morphins und Codeïns veröffentlicht. — Für die weitere Bearbeitung der Alkaloide erwies sich die vor einigen Jahren von Knorr gemachte Beobachtung von Bedeutung, daſs das tertiäre Methylmorphimethin in zwei optisch isomeren Formen (α-Form Schmelzp. 118°, β-Form ölig) auftritt. Es gelang Vongerichten, an diesen beiden Isomeren die früher beschriebenen Spaltungen des Alkaloidmoleküls genauer zu verfolgen und besonders die stickstofffreien Spaltungsstücke als Phenanthrenabkömmlinge näher zu charakterisiren. Das bei der Essigsäureanhydridspaltung des α-Methylmorphimethins in fast quantitativer Ausbeute gewonnene Dioxyphenanthrenderivat, *Acetylmethylmorphol*, konnte durch Chromsäure zu einem Chinon oxydirt werden, das durch sein Verhalten gegen o-Phenylendiamin u. s. f. sich als ein substituirtes Phenanthrenchinon erwies. Damit ist die Beziehung des Morphins zum Phenanthren in glatterer und einwandsfreierer Weise bestätigt, als es früher möglich war. Die Wiederholung der Spaltung des Methylmorphimethinhydroxyds beim Erhitzen ergab, daſs im Gegensatz zu der eben erwähnten Essigsäureanhydridspaltung hier das β-Methylmorphimethin es ist, das in der gewünschten Weise verändert wird. Es wurden etwa 30 Proc. der Theorie von der bereits früher kurz beschriebenen Verbindung $C_{14}H_7O(OCH_3)$ gewonnen, eines Phenanthrenderivates, des „*Morphenoläthers*“. In der Muttersubstanz desselben, die beim Verseifen des Aethers resultirt, dem

[1]) Ber. 30, 2439—2444. In das Referat ist vorgreifend auch die ergänzende Abhandl. Ber. 31, 51—56 (Anhang 1898), einbezogen.

Morphenol (Schmelzp. 145°), liegt, wie die eingehende Untersuchung ergab, ein Oxyphenanthrenoxyd vor. Das Morphenol und seine Abkömmlinge unterscheiden sich mithin von den entsprechenden Morpholverbindungen durch den Mindergehalt von zwei Atomen Wasserstoff:

$C_{14}H_8(OH)_2$ Morphol,
$C_{14}H_7O(OH)$ Morphenol.

Auch das Morphenol konnte, wie das Morphol, durch Chromsäureoxydation seiner Acetylverbindung in ein chinonartiges Product verwandelt werden vom Charakter des Phenanthrenchinons. Hiernach erscheint folgende Formulirung für das Morphenol als die wahrscheinlichste:

C_6H_4—CH=C(—O—)—C_6H_4 (Ring) → C_6H_4—CO—CO—C_6H_3OH

Morphenol → Oxyphenanthrenchinon.

Es ist damit ein weiterer Anhaltspunkt gewonnen für die Frage, an welcher Stelle der Morpholinring im Morphin — unter Annahme der Knorr'schen Morphinformel — sich an den Phenanthrenrest angliedert. Zur Charakterisirung der Ammoniumbasen aus der Gruppe des Morphins theilte Vongerichten [1]) eine Reihe von experimentellen Einzelheiten mit. Das längst bekannte, auffallend verschiedene Verhalten der Ammoniumbasen des Morphins und Codeïns beim Erhitzen findet nach dem Verfasser seine Erklärung darin, dafs beide verschiedene Constitution besitzen. Das sogenannte Morphinmethylhydroxyd ist ein inneres Anhydrid, ein *Phenolbetaïn*, vom Charakter der Griefs'schen Phenolbetaïne, im Codeïnmethylhydroxyd liegt dagegen eine echte Ammoniumbase vor. Als Betaïn erweist sich das Morphinmethylhydroxyd besonders durch sein Verhalten gegen Jodmethyl, das unter Bildung des Codeïnjodmethylats schon in der Kälte addirt wird:

$$C_{16}H_{15}O_2\left\langle\begin{array}{l}O\\ |\\ N(CH_3)_2\end{array}\right. + \begin{array}{c}CH_3\\ |\\ J\end{array} = C_{16}H_{15}O_2\left\langle\begin{array}{l}OCH_3\\ N:(CH_3)_2\\ \quad\diagdown J\end{array}\right.$$

Betaïn des Morphinmethylhydroxyds Codeïnjodmethylat

Die Betaïnbindung bedingt auch die gröfsere Beständigkeit des Stickstoffringes gegenüber dem Codeïnmethylhydroxyd. Die Ver-

[1]) Vgl. diesen JB., S. 2361; Ber. 30, 354—357; Ann. Chem. 297, 204—220.

schiedenheit der echten Ammoniumhydroxyde und der Betaïne in der Morphingruppe zeigt sich auch in den Säureabkömmlingen, in denen das alkoholische Hydroxyl durch einen Säurerest substituirt ist. Bei ersteren spaltet sich beim Erwärmen der acylirende Rest ab unter gleichzeitiger Bildung eines Salzes der Ammoniumbase (I), bei letzteren tritt diese Abspaltung beim Erwärmen nicht ein, dagegen wird der Betaïnring leicht wieder durch Addition von Jodmethyl gesprengt (II):

$$\text{I.}\quad C_{16}H_{14}O(OCOCH_3)\Big\langle\begin{matrix}OCH_3\\ N(CH_3)_2OH\end{matrix} = C_{16}H_{14}OOH\Big\langle\begin{matrix}OCH_3\\ N(CH_3)_2OCOCH_3\end{matrix}$$

Acetylcodeïnmethylhydroxyd — Codeïnmethylacetat

$$\text{II.}\quad C_{16}H_{13}BrO(OCOCH_3)\Big\langle\begin{matrix}O\\ |\\ N(CH_3)_2\end{matrix} + \begin{matrix}CH_3\\ |\\ J\end{matrix} = C_{16}H_{13}BrO(OCOCH_3)\Big\langle\begin{matrix}OCH_3\\ N(CH_3)_2\\ J\end{matrix}$$

Bromacetylmorphinmethylbetaïn — Bromacetylcodeïnjodmethylat.

Aus einer Untersuchung Vongerichten's über das Pseudomorphin [1]) geht hervor, dafs die Bildung dieser Bis-verbindung, die bei der gemäfsigten Oxydation des Morphins, nicht aber des Codeïns resultirt, durch das freie Phenolhydroxyl des Morphins bedingt ist. *Dd.*

J. F. Frhr. v. Mering. Darstellung von Benzylmorphin, Amer. Pat. Nr. 584388 vom 15. Juni 1897 [2]). — Man erhitzt Morphin mit einem Alkali, einem Benzylhalogen und einem geeigneten Lösungsmittel. Der gebildete Niederschlag wird von der alkalischen Lösung getrennt und mit Säure neutralisirt; der von der Neutralisation resultirende Niederschlag wird gelöst, aus dieser Lösung wird das *Benzylmorphin* durch ein Alkali frei gemacht und von einem passenden Lösungsmittel entfernt. Es krystallisirt in grofsen, glänzenden Prismen oder Tafeln, die nur wenig in Wasser löslich sind. *Ld.*

E. Merck. Verfahren zur Darstellung von Benzylmorphin. D. R.-P. Nr. 91813 vom 9. April 1896 [3]). — Man läfst Benzylhalogen auf *Morphin* bei Gegenwart von Alkali oder Alkalialkylat einwirken. Das entstandene *Benzylmorphin* wird in das schwer lösliche Chlorhydrat übergeführt; ersteres hat die Zusammensetzung $C_{17}H_{18}NO_2.O.CH_2C_6H_5$; es giebt mit Eisenchlorid keine Blaufärbung. *Ld.*

A. Schneegans. Eigenschaften und Nachweis von Peronin [4]). — Das *Peronin* ist *salzsaures Benzylmorphin*, es besteht aus

[1]) Ann. Chem. 294, 206—219. — [2]) Chemikerzeit. 21, 546. — [3]) Patentblatt 18, 273. — [4]) Pharm. Zeitg. 42, 248; Chem. Centr. 68, I, 1100.

mikroskopischen weifsen Prismen, löslich in Alkohol, Chloroform, Holzgeist. Concentrirte Schwefelsäure löst mit gelber Farbe, die beim Erwärmen in Braunroth, Roth, Dunkelroth übergeht. Die schwefelsaure Lösung, mit Salpetersäure versetzt, wird dunkel rothbraun. Schwefelsäure und Eisenchlorid lösen braunroth, chromsäurehaltige Schwefelsäure löst grünlich, Eisenchlorid färbt wässerige Peroninlösung etwas grünlich. Peronin mit Schwefelsäure und molybdänsaurem Ammon wird prachtvoll violett, dann braun, endlich blau. *Ld.*

Farbwerke vorm. Meister, Lucius und Brüning in Höchst a. M. Verfahren zur Darstellung eines Condensationsproductes aus Morphin und Formaldehyd. D. R.-P. Nr. 90207 vom 25. Januar 1896 [1]). — *Morphin* wird in saurer Lösung mit Formaldehyd erwärmt; das entstehende Product ist eine in Wasser schwer lösliche Base. *Ld.*

M. P. Sergejeff. Verhalten von Codeïn und Morphin zu reiner Schwefelsäure [2]). — Reines *Codeïn* und *Codeïnphosphat* lösen sich entgegen den Forderungen der Pharmacopöen in reiner Schwefelsäure nicht farblos. Uebergiefst man 0,01 g Codeïn in einem Probircylinder von 1,5 cm Durchmesser mit 1 ccm Schwefelsäure, so sieht man, wenn man von oben in den Cylinder hineinsieht, um jedes Körnchen Codeïn deutliche Ringe von purpurvioletter Farbe, die beim Beobachten im durchfallenden Lichte leicht übersehen werden, zumal sie erst nach einigen Minuten auftreten und ihre Stärke von der Menge des Codeïns abhängt. Nach 20 Minuten ist die Färbung auch im durchfallenden Lichte soeben sichtbar, nach 30 Minuten ist sie aber ganz deutlich. Durch Erwärmen wird der Eintritt der Färbung beschleunigt, dabei wird die Purpurfarbe vorherrschend, welche schliefslich in Olivengrün übergeht. — Die Lösung des *Morphins* in Schwefelsäure ist nicht so klar wie die des Codeïns, sie zeigt eine braunstichige Violettfärbung, was vielleicht von partieller Verkohlung herrührt. Eine gesättigte Lösung von salzsaurem Morphin in Schwefelsäure war nach einmonatlichem Stehen in eine gelatineähnliche Masse umgewandelt, die Färbung war dabei unverändert geblieben. *Wt.*

M. P. Sergejeff. Verhalten von salzsaurem Apomorphin zu reiner Schwefelsäure [3]). — Wird *salzsaures Apomorphin* mit Schwefelsäure übergossen, so erfolgt Gasentwickelung und be-

---

[1]) Patentbl. 18, 40. — [2]) Russ. Zeitschr. Pharm. 36, 431—432. — [3]) Chemikerzeit. 21, Rep. 178.

ginnende Braunfärbung, wie beim Morphin, dann geht die Färbung in Rosa und in Rosaviolett über, dabei entsteht eine vollständig klare Lösung. Demnach ist die Reaction des Apomorphins mit Schwefelsäure anfangs gleich der des Morphins, zum Schlusse gleich der des Codeïns. *Ld.*

Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer und Co. in Elberfeld. Verfahren zur Darstellung von Codeïn. D. R.-P. Nr. 92789 [1]). — Die Methylirung des Morphins wird mittelst Diazomethans [2]) vorgenommen und soll quantitativ verlaufen. *Sd.*

Farbwerke vorm. Meister, Lucius und Brüning in Höchst a. M. Zur Darstellung eines Condensationsproductes von Codeïn mit Formaldehyd. D. R.-P. Nr. 89963 [3]). — Zur Darstellung dieses Productes wird Codeïn mit Salzsäure und wässeriger Formaldehydlösung auf dem Wasserbade erwärmt und die dann blau fluorescirende Lösung mit Soda gefällt, der Niederschlag mit Wasser gewaschen. Uebergiefst man die Substanz mit eisenoxydhaltiger Schwefelsäure, so erhält man eine blauviolette Lösung. *Ld.*

L. Fouquet. Sur un dissolvant qui permet de séparer la codéine de la morphine [4]). — *Morphin* und *Codeïn* sind in *Anisol* sehr verschieden löslich, wie folgt:

Temperatur	Morphin	Codeïn
9°	unlöslich	7,80 Proc.
16	—	15,28 „
100	0,95	1,64 „
150	4,90	1,64 „

Demnach kann das Anisol zur Trennung von Codeïn und Morphin dienen. *Ld.*

A. Tambach und F. Henke. Zur Prüfung der Codeïnpräparate [5]). — Verfasser haben an Präparaten der Firma Knoll u. Co. Löslichkeit und Krystallwassergehalt, wie in nachstehender Tabelle angegeben, ermittelt.

	Gehalt an Codeïn pur. H_2+O in Proc.	Verlust bei 100° in Proc.	1 Thl. löslich in Wasser von 15°
Codeïn cryst. + H_2O	100,0	5,64	118,3
„ phosph. + $^1/_2 H_2O$ . .	74,5	6,70	3,2
„ hydrochlor. + $2 H_2O$.	85,3	9,6	25,8
„ sulfur. + $5 H_2O$ . . .	80,6	11,5	33,3

[1]) Patentbl. 18, 411. — [2]) Ber. 27, 1888; 28, 855, 1624. — [3]) Zeitschr. angew. Chem. 1897, S. 62. — [4]) Bull. soc. chim. [3] 17, 464. — [5]) Pharm. Centr.-H. 38, 159—163.

Bei der sogenannten Schwefelsäureprobe, die von den verschiedenen Pharmakopöen verlangt wird, soll eine farblose Lösung resultiren. Zu diesem Zwecke mufs man das Codeïn allmählich in Schwefelsäure, eventuell unter Abkühlung, eintragen. Nicht ausführbar ist diese Probe mit den Halogensalzen des Codeïns, da diese eine gelbe Lösung liefern, sowie mit dem Nitrat, das sich mit rother Färbung löst. Die beim Auflösen von Codeïn phosphor. in Schwefelsäure zuerst auftretende Rosafärbung mufs nach einer bis zwei Minuten wieder verschwinden. Die für die Probe verwendete Schwefelsäure mufs frei von Salpetersäure und salpetriger Säure sein. Verfasser haben auch die Empfindlichkeitsgrenze dieser Probe für einige das Codeïn im Opium begleitende Alkaloide ermittelt und haben zu diesem Zwecke Gemische von Codeïn mit Narcotin, Papaverin, Narceïn und Thebaïn untersucht. Nach Hager soll sich ferner Codeïn in 25 proc. Salpetersäure farblos lösen. Das Nitrat entsteht jedoch nach den Versuchen der Verfasser bei gewöhnlicher Temperatur nur dann, wenn die Salpetersäure weniger als 10 Proc. NO_2OH enthält, oder bei stärkerer Säure nur bei Eiskühlung. Hingegen entsteht Nitrocodeïn, wenn man 25- oder 15 proc. Salpetersäure auf Codeïn bei gewöhnlicher Temperatur reagiren läfst. Codeïn wird beim Befeuchten mit Salpetersäure anfangs gelb, dann rothgelb; ähnlich verhält sich ein Codeïn, das 1 Proc. Morphin enthält. *Tr.*

E. Bandow. Ueber einige Abkömmlinge des Isonarcotins und eine neue Base: das Hydrodicotarnin[1]). — Da das Narcotin optisch activ, das *Isonarcotin* aber inactiv ist, wurde versucht, letzteres mittelst Weinsäure resp. Traubensäure zu spalten. Die aus den Salzen dieser Säuren abgeschiedene Base war in allen Fällen inactiv. Dargestellt wurden: das *saure rechtsweinsaure Isonarcotin* und die sauren Salze der Linksweinsäure und der Traubensäure, ferner *Isonarcotinäthyljodid*, *Isonarcotinäthylhydroxyd*, *Isonarcotinmethyljodid* und *Isonarcotinmethylhydroxyd*. Durch Einwirkung von Schwefelsäure auf *Hydrocotarnin* entsteht eine neue Base, das *Hydrodicotarnin*, von der Zusammensetzung $C_{24}H_{23}N_2O_6$; von dieser wurden das bromwasserstoffsaure, das jodwasserstoffsaure und das Platindoppelsalz dargestellt und untersucht. *Ld.*

Richard Wolffenstein und Erich Bandow. Verfahren zur Darstellung von Hydrocotarnin aus Cotarnin. D. R.-P. Nr. 94949[2]). — *Cotarnin* wird in saurer Lösung bei gewöhnlicher

[1]) Ber. 30, 1745—1749. — [2]) Patentbl. 18, 849.

Temperatur mit Hülfe von elektrolytisch gewonnenem Wasserstoff reducirt, wobei gegenüber dem bisher bekannten Reductionsverfahren von Beckett und Wright[1]) mittelst Zink und Salzsäure bei quantitativer Ausbeute sofort ein reines weifses Endproduct entsteht. *Ld.*

E. Merck. Gewinnung von Paucin. D. R.-P. Nr. 90068[2]). — Aus den *Pauconüssen*, welche die Früchte der im Congogebiete einheimischen *Pentaclethra macrophylla* sind, wird ein Alkaloid, das *Paucin*, gewonnen, welchem nach der Elementaranalyse die Formel $C_{27}H_{39}N_5O_5$ zukommt. *Ld.*

N. Orloff. Ueber krystallisirtes Physostigmin[3]). — Das *Physostigmin* wird leicht krystallisirt erhalten, wenn man das Sulfat desselben mit Ammoniak fällt und die Flüssigkeit sammt dem Niederschlage von Zeit zu Zeit schüttelt. Beim Eindampfen von Lösungen des Physostigmins ist es schwer, dasselbe krystallisirt zu erhalten. *Ld.*

E. Merck. Ueber Pilocarpidin[4]). — Verfasser hat nach dem Vorgange von Harnack vermittelst des Platindoppelsalzes nicht zu reinem Material gelangen können. Entgegen der Angabe Harnack's ist das Golddoppelsalz, $C_{10}H_{14}N_2O_2 . HCl . AuCl_3$, in Wasser wenig löslich. Dasselbe ist durch Umkrystallisiren aus Eisessig leicht rein zu bekommen und bildet so Nadeln oder Prismen, Schmelzp. 125 bis 128°. Die Goldverbindung wird durch Schwefelwasserstoff in Pilocarpidinchlorhydrat übergeführt. Aus letzterem erhält man das Platindoppelsalz, $(C_{10}H_{14}N_2O_2 . HCl)PtCl_4 + 4H_2O$; wasserhaltig schmilzt dasselbe bei 100°, wasserfrei bei 186 bis 190° unter Aufschäumen. Nach Harnack soll das Platinat sich bei 130° zersetzen. Mit Hülfe des Goldsalzes hat Verfasser das Pilocarpidin rein als alkalischen, in Wasser ziemlich leicht löslichen Syrup erhalten, der das specifische Drehungsvermögen $[\alpha]_D = +72°$ besafs. Mit concentrirter Kalilauge wird Pilocarpidin bei 200° unter Abspaltung von Dimethylamin zersetzt. Nach Hardy und Calmels wird Pilocarpidin durch Jodmethyl in Pilocarpin übergeführt. Verfasser stellte aus Pilocarpidin das Jodmethylat her, verwandelte letzteres durch Chlorsilber in das Chlormethylat und dies in die Platinchloridverbindung $(C_{11}H_{16}N_2O_2 . HCl)_2PtCl_4 + 4H_2O$, die bei 175° erweicht und bei 178° geschmolzen ist. Diese Verbindung ist nicht identisch mit Pilocarpinchlorplatinat. *Bru.*

[1]) Chem. Soc. J. 28, 577. — [2]) Zeitschr. angew. Chem. 1897, S. 62—63. — [3]) Russ. Zeitschr. Pharm. 36, 213—214. — [4]) Ber. üb. d. Jahr 1896; Ref.: Chem. Centr. 68, I, 476.

A. Petit und M. Polonovski. Sur deux nouveaux alcaloïdes isolés d'une espèce de jaborandi [1]). — Aus den Blättern von *Pilocarpus spicatus* wurden zwei neue Alkaloide abgeschieden, das *Pseudojaborin* und das *Pseudopilocarpin*. Das Pseudojaborin ist ein farbloser, stark alkalisch reagirender, optisch inactiver Syrup; sein Nitrat schmilzt bei 158°, sein Chlorhydrat bei 222°. Das Pseudopilocarpin ist optisch inactiv, zeigt im Uebrigen ein dem Pilocarpin sehr ähnliches Verhalten. *Ld.*

A. Petit und M. Polonovski. Contribution a l'étude de la pilocarpine et de la pilocarpidine [2]). — In Bezug auf Benennung und Beschreibung der *Jaborandi*-Alkaloide besteht wenig Sicherheit; die Pilocarpinsalze des Handels sind keineswegs reine Präparate, sie enthalten bis zu 50 Proc. Verunreinigungen. Die von Hardy und Calmels [3]) angegebenen Eigenschaften und Reactionen des *Pilocarpins* und *Pilocarpidins* stimmen nicht ganz mit den von Petit und Polonovski beobachteten überein, weshalb diese ihre Beobachtungen ausführlich mittheilen. Pilocarpin und Pilocarpidin werden zur Trennung von den anderen Jaborandi-Alkaloiden in die Alkaliverbindungen übergeführt und diese mit Aether behandelt, wobei sie allein ungelöst bleiben. Pilocarpin und Pilocarpidin werden durch Krystallisation ihrer Chlorhydrate aus Alkohol getrennt. Wird Pilocarpin oder ein Salz desselben mit alkoholischer Natriumäthylatlösung erhitzt, so geht es leicht in Pilocarpidin über. Die Eigenschaften des Pilocarpins und des Pilocarpidins, sowie zahlreicher Verbindungen sind neuerdings studirt und beschrieben worden. Die Pilocarpinpräparate sind hauptsächlich mit Pilocarpidin verunreinigt, das Chlorhydrat ist relativ rein, aber das Nitrat enthält bis zu 50 Proc. Pilocarpidinnitrat; zur Entdeckung dieser Verunreinigung kann die Bestimmung des Schmelzpunktes und des Drehungsvermögens dienen. Es spricht alles dafür, dafs das Pilocarpin schon in der Pflanze existirt und nicht erst bei der Fabrikation der Alkaloide aus dem Pilocarpin entsteht. Pilocarpin und Pilocarpidin werden durch Alkalien in *Pilocarpinsäure* und *Pilocarpidinsäure* übergeführt, beide Säuren werden im freien Zustande dargestellt, sie gehen ziemlich leicht unter Wasserabspaltung in Pilocarpin und Pilocarpidin über. Das gesammte Verhalten der beiden Alkaloide spricht dafür, dafs ihnen dieselbe empirische Formel zukommt und dafs sie nicht durch die Differenz CH_2 von einander verschieden sind. *Ld.*

[1]) Bull. soc. chim. [3] 17, 553—554. — [2]) Daselbst, S. 554—570. — [3]) JB. f. 1886, S. 1749 ff.

A. Petit und Polonovski. De l'isomérie de la pilocarpidine avec la pilocarpine [1]). — Um die *Isomerie* des *Pilocarpins* mit dem *Pilocarpidin* zu beweisen, war es nothwendig, zu zeigen, daſs bei der Umwandlung von Pilocarpin in Pilocarpidin kein Methylalkohol entsteht. Weder bei der Behandlung von Pilocarpin mit Aetznatron, noch beim Schmelzen des salzsauren Pilocarpins, in welchen beiden Fällen die Umwandlung in Pilocarpidin erfolgt, tritt irgend eine Methylverbindung auf; diese Umwandlung besteht lediglich in einer molekularen Umlagerung, welche durch Wärmewirkung herbeigeführt wird. *Ld.*

S. Adeodato Garcia. Ueber Ptomaïne, welche bei der Fäulniſs von Pferdefleisch und Pankreas entstehen. I. Mittheilung [2]). II. Mittheilung [3]). — Ueber Ptomaïne. III. Mittheilung [4]). IV. Mittheilung [5]). — Beim Schütteln von Urin eines Cystinkranken mit Natronlauge und Benzoylchlorid haben Baumann und Udránszky [6]) aus dem Niederschlage Cystin, Putrescin und Cadaverin isolirt. Sie haben dieselbe Methode zur Isolirung der Alkaloide aus den Fäulniſsflüssigkeiten angewendet. Garcia fand in den Fäulniſsflüssigkeiten neben Cadaverin ein demselben in der chemischen Beziehung ähnliches Ptomaïn, dessen Benzoylverbindung enthielt 73,78 Proc. C; 7,24 Proc. H; 9,12 Proc. N und schmolz bei ca. 126°. Der Gehalt an Pt in der Salzsäureverbindung eines Platindoppelsalzes entsprach der Formel $C_6H_{12}(NH_2HCl)_2$ $PtCl_4$. Krystalle dieses Platindoppelsalzes besitzen eine andere Gestalt wie diejenigen des Pentamethylendiamins. Es ist wahrscheinlich, daſs hier ein *Hexamethylendiamin* vorlag. — Nachher hat Garcia Versuche über den Einfluſs der Gegenwart von Kohlenhydraten auf die Fäulniſs der Eiweiſsstoffe angestellt. Es hat sich dabei erwiesen, daſs bei der Fäulniſs von Fleisch bei Anwesenheit von Pankreas nur drei Ptomaïne entstehen, namentlich das Putrescin, das Cadaverin und das Hexamethylen, $C_6H_{16}N_2$. Dieselben Diamine bilden sich bei An- und Abwesenheit von Kohlenhydraten (Zucker). Die Menge der entstehenden Ptomaïne sinkt aber fast auf die Hälfte, wenn Kohlenhydrate zugegen sind. — Es hat sich bei weiteren Versuchen ergeben, daſs die Production von Putrescin, Cadaverin und Hexamethylendiamin bei mit Fleisch und Pankreas dargestellten und bei einer günstigen Temperatur der Fäulniſs überlassenen Versuchsflüssigkeiten eine sehr

[1]) Bull. soc. chim. [3] **17**, 702—705. — [2]) Zeitschr. physiol. Chem. **17**, 543—554. — [3]) Daselbst, S. 555—569. — [4]) Daselbst, S. 570—576. — [5]) Daselbst, S. 577—595. — [6]) JB. f. 1889, S. 2179.

frühzeitige ist. Die Bildung dieser Diamine erreicht ihren höchsten Punkt innerhalb weniger Tage, um dann sofort mehr und mehr zu sinken. Die Production der drei Diamine vom ersten bis zum letzten Tage des Versuches ist eine verhältnifsmäfsig gleiche. Die Menge der gebildeten Diamine wird durch den Luftzutritt stark verändert, und namentlich durch Verhinderung des Luftzutrittes wird die Fäulnifs wie auch die Diaminbildung gehemmt. Es zeigte sich bei der Untersuchung des Harns von einem Cystinkranken, dafs in dem späteren Verlaufe der Cystinurie nur Tetramethylendiamin gebildet wird. Die Ernährung mit Napfkäse bei Diaminurie hat keinen Einflufs auf die Verminderung der Production der Diamine, das Darreichen aber von Kohlenhydraten besitzt einen solchen Einflufs. Der Zusatz von Fäces des Diaminkranken zur Nährflüssigkeit bei den Fäulnifsversuchen steigert die Entstehung von Ptomaïnen. *Wr.*

Battandier und Th. Malosse. Sur un nouvel alcaloide [1]. — Aus den jungen Zweigen und der Rinde von *Retama sphaerocarpa* wurde ein in Nadeln krystallisirendes, linksdrehendes Alkaloid von der Zusammensetzung $C_{15}H_{26}N_2O$ dargestellt, für welches der Name *Retamin* vorgeschlagen wird. *Ld.*

J. Battandier und Th. Malosse. Sur la rétamine [2]. — Das *Retamin* ist nach der Formel $C_{15}H_{26}N_2O$ zusammengesetzt. Von Salzen wurden untersucht das Bromhydrat, das Chlorhydrat und das Sulfat. 1 Mol. Retamin bindet 2 Mol. einbasischer oder 1 Mol. zweibasischer Säuren. *Ld.*

J. Gadamer [3]. Ueber das Sinapin [4]. — Die Angabe von v. Babo und Hirschbrunn [5], dafs im weifsen Senfsamen eine Eisen röthende und eine Eisen nicht röthende Modification des *Sinapinrhodanids* vorkommt, ist unrichtig; denn die Eisen röthende Modification entsteht erst durch Zersetzung des Sinalbins und des Sinalbinsenföles, die nicht röthende aber ist nichts anderes als Sinalbin. Der schwarze Senfsamen enthält *Sinapin.* Das Sinapin, ein Abkömmling des Cholins, ist eine quaternäre Base von der Zusammensetzung $C_{16}H_{25}NO_6$; sie läfst sich im freien Zustande nicht darstellen, da sie leicht in *Cholin* und *Sinapinsäure* zerfällt. Von Derivaten wurden dargestellt: das Rhodanid, das Bisulfat, das neutrale Sulfat, das Bromid, das Jodid und das Nitrat. Das Sinapin ist als der Ester des Cholins mit

[1]) Compt. rend. 125, 360—362. — [2]) Daselbst, S. 450—451. — [3]) Ber. 30, 2328—2330. — [4]) Vgl. JB. f. 1879, S. 863. — [5]) Ann. Chem. 84, 10.

der Sinapinsäure aufzufassen, demgemäfs kommt ihm folgende Formel zu:

$$C_{11}H_{11}O_4 . C_2H_4 . O . N \begin{smallmatrix} (CH_3)_2 \\ OH \end{smallmatrix}$$

Ld.

Felix B. Ahrens. Zur Kenntnifs des Sparteïns [1]. — Von den bei der Oxydation des *Sparteïns* entstehenden Producten wurden das *Oxysparteïn*, $C_{15}H_{24}N_2O$, und das *Dioxysparteïn*, $C_{15}H_{26}N_2O_2$, studirt; die Natur der eingetretenen Sauerstoffatome ist verschieden, ebenso die physiologische Wirkung der beiden Oxydationsproducte. Im Oxysparteïn mufs eine Aldehydgruppe angenommen werden, das Dioxysparteïn enthält zwei Hydroxylgruppen. Bei der Oxydation des Oxysparteïns wurde eine Säure von der Zusammensetzung $C_{14}H_{21}(OH)_2N_2CO_2H$ erhalten. Durch langsame Oxydation des Oxysparteïns mit Wasserstoffhyperoxyd wurden erhalten: eine Säure von der Zusammensetzung $C_{10}H_{16}NO_2 + 3H_2O$, ferner die Säure $C_{14}H_{21}(OH)_2N_2COOH$ und eine Verbindung, deren Pikrat die Zusammensetzung $C_2H_8NO_3 . C_6H_2(NO_2)_3OH$ zeigte. *Ld.*

C. Jacobj. Das Sphacelotoxin, der specifisch wirksame Bestandtheil des Mutterkorns [2]. — Aus dem Aetherextracte des Mutterkorns wurde das *Chrysotoxin*, welches die Wirkung des Mutterkorns besitzt, als gelbes Pulver abgeschieden, dasselbe ist ein phenolartiger Körper von der Zusammensetzung $C_{21}H_{22}O_9$. Wenn eine alkalische Lösung des Chrysotoxins längere Zeit gestanden hat, dann fällt Salzsäure daraus einen ziegelrothen Niederschlag, nämlich die unwirksame *Ergochrysinsäure*. Aus der ätherischen Lösung von unreinem Chrysotoxin wurde mit Essigsäure das *Secalintoxin*, $C_{13}H_{24}N_2O_2$, welches wie Chrysotoxin wirkt, ausgezogen. Durch wiederholte Reinigung des Chrysotoxins wurde eine unwirksame, gelbe Substanz, das *Ergochrysin*, erhalten. Aus der ätherischen Lösung des Secalintoxins schied sich auf Zusatz von Petroläther in Nadeln krystallisirt das *Secalin*, $C_{29}H_{35}N_6O_{14}$, ab, dasselbe ist unwirksam. Endlich ergab sich, dafs sowohl das Chrysotoxin als das Secalintoxin ihre Wirkung einer Substanz verdanken, welche *Sphacelotoxin* genannt wird; dieselbe ist ein stickstofffreies Harz von der Wirkung des Mutterkorns und scheint im Chrysotoxin und Secalintoxin gebunden zu sein. Durch alkoholisches Kali wird das Sphacelotoxin in Ergochrysin übergeführt. *Ld.*

---

[1] Ber. **30**, 195—200. — [2] Arch. exp. Pathol. u. Pharmakol. **39**, 85—143; Chem. Centr. **68**, I, 1059—1060.

Hans Rumpel. Ueber die Einwirkung von Bromacetophenon auf Strychnin [1]. — Beim Vermischen einer Lösung von Strychnin in Chloroform mit einer Lösung von Bromacetophenon in Chloroform schieden sich nach kurzer Zeit Krystalle von *Strychninacetophenonbromid* ab, diese haben die Zusammensetzung $C_{21}H_{22}N_2O_2 . C_6H_5 . CO . CH_2Br + H_2O$. Dieses Bromid geht durch Digeriren mit überschüssigem Chlorsilber in das entsprechende Chlorid über, das mit Platinchlorid, sowie mit Goldchlorid Doppelsalze liefert. *Ld.*

G. Sander. Beitrag zur Kenntnifs der Strychnosdrogen [2]. — Die sogenannte *Igasursäure*, welche sowohl in der *Nux vomica* als auch in der *Faba St. Ignatii* vorkommt, wurde als *Kaffeegerbsäure* erkannt. Nach einer Besprechung der zur Bestimmung und Trennung des *Strychnins* und *Brucins* in Anwendung gekommenen Methoden werden die Resultate solcher Bestimmungen mitgetheilt. Bei der Nux vomica und deren Präparaten variirten die Werthe für den Procentgehalt des Strychnins im Alkaloidgemenge zwischen 43.9 und 45,6, bei den Ignatiusbohnen zwischen 60,7 und 62,8; im ersten Falle käme näherungsweise auf 1 Mol. Strychnin 1 Mol. Brucin, im letzteren Falle auf 2 Mol. Strychnin 1 Mol. Brucin. Wahrscheinlich sind die Alkaloide in beiden Samen in constantem Verhältnifs vorhanden, was vielleicht so zu erklären ist, dafs die Alkaloide durch Spaltung je einer complicirten Verbindung, welche in dem angeführten Verhältnisse zusammengesetzt ist, frei werden. *Ld.*

Martin Freund. Untersuchungen über das Thebaïn [3]. — Nach einer kurzen Besprechung der bisherigen Arbeiten über das *Thebaïn* wird die Vermuthung ausgesprochen, dafs das Thebaïn in seiner Constitution nicht dem Morphin und Codeïn, sondern dem Narceïn nahe stehe, in welchem eine offene Seitenkette mit der Gruppe $N(CH_3)_2$ sich findet. Zur Prüfung dieser Annahme hat Freund mit Hugo Michaels und Ernst Göbel die Untersuchung des Thebaïns aufgenommen. Aus dem Thebaïnjodmethylat einen stickstofffreien Körper zu gewinnen, ist nicht gelungen; man wendete sich daher dem *Thebenin* zu. Dieses ist nicht, wie Hesse meint, mit dem Thebaïn isomer, es entsteht unter Ersatz einer an Sauerstoff gebundenen Methylgruppe durch Wasserstoff und hat daher die Formel $C_{18}H_{19}NO_3$. Jodmethyl erzeugt aus dem Thebenin ein Jodmethylat von der Formel $C_{20}H_{24}NO_3J$, welches bei der Spaltung mit Kalilauge Trimethylamin und *Thebenol*,

[1] Arch. Pharm. 235, 398—400. — [2] Daselbst, S. 133—137. — [3] Ber. 30, 1357—1393.

$C_{17}H_{14}O_3$, liefert. Weitere Untersuchungen ergaben, dafs das Thebenin eine secundäre Base ist. Um zu constatiren, ob aus dem Thebaïn schon nach einmaliger Addition von Jodmethyl Trimethylamin abgespalten wird, wurden die Versuche von Roser und Howard wiederholt, dabei ergab sich, dafs nicht Trimethylamin, sondern *Tetramethyläthylendiamin* abgespalten wird, dieses ist jedoch ein secundäres Product, aus dem Dimethyloxäthylamin entstanden. Demnach ist, wie im Morphin und Codeïn, auch im Thebaïn nur ein Methyl am Stickstoff gebunden. Der Uebergang des Thebaïns in Thebenin ist bedingt durch intermediäre Anlagerung und dann in anderer Richtung verlaufende Wiederabspaltung von 1 Mol. Wasser. Das Thebenol enthält neben dem Methoxyl ein Phenolhydroxyl, es giebt beim Schmelzen mit Aetzkali *Northebenol*, $(HO)_2C_{16}H_{10}O$, das mit Jodwasserstoff die Verbindung $C_{16}H_{13}O_3J$ liefert. Bei der Destillation mit Zinkstaub, sowie bei der Reduction mit Jodwasserstoff und Phosphor liefert das Thebenol *Pyren*. Durch Kochen mit Essigsäureanhydrid wird das Thebaïn gespalten in *Methyloxäthylamin* und Acetylthebaol, aus dem durch Verseifen das *Thebaol*, $C_{16}H_{14}O_3$, gewonnen wird; Thebaïnjodmethylat liefert bei dieser Spaltung *Dimethyl*oxäthylamin und Acetylthebaol. Analoge Spaltungen wurden auch beim Abbau des Morphins und Codeïns beobachtet. Durch Zinkstaubdestillation wurde aus dem Thebaol *Phenanthren* erhalten, durch Oxydation mit Chromsäure *Acetylthebaolchinon*. Nach seinem ganzen Verhalten ist das Thebaol als *Oxydimethoxyphenanthren* aufzufassen. Es werden zum Schlusse Constitutionsformeln für das Thebaïn und die Derivate desselben aufgestellt und discutirt. Der experimentelle Theil, einerseits von Martin Freund und Hugo Michaels, andererseits von Martin Freund und Ernst Göbel, ist ausführlich mitgetheilt. *Ld.*

H. Thoms. Ueber Yohimbeherinde und das Yohimbin [1]. — H. Spiegel hat aus der aus Kamerun stammenden Yohimbeherinde zwei Alkaloide, Yohimbin und Yohimbenin, neben einem bordeauxrothen Farbstoffe nachgewiesen. Das aus verdünntem Alkohol krystallisirte Yohimbin bildet schön ausgebildete, mattglänzende Nadeln von rein weifser Farbe mit einem Schmelzpunkte bei 231°; es ist leicht löslich in Aethyl-, Methyl- und Amylalkohol, Essigäther, Aether, Aceton, Chloroform, etwas schwerer in Benzol, fast unlöslich in Wasser. Concentrirte Schwefelsäure löst Yohimbin farblos; wird in diese Lösung ein Kaliumdichromatkryställchen

[1] Ber. deutsch. pharm. Ges. 7, 279—283.

eingetragen, so bildet sich ein Streifen mit schön blauviolettem Rande, der allmählich schmutziggrün wird. Die Zusammensetzung ist $C_{23}H_{32}N_2O_4$ oder $C_{21}H_{28}N_2O_3 + \frac{1}{2}H_2O$. Das Chlorhydrat kann aus der concentrirten alkoholischen Lösung der Base durch concentrirte Salzsäure, besser noch durch alkoholische Salzsäure abgeschieden werden; der Schmelzpunkt desselben liegt bei 287°, die Zusammensetzung ist $C_{21}H_{28}N_2O_3 . HCl$. Das Yohimbin mufs als eine tertiäre Base angesprochen werden. Verfasser hat eine aus Westafrika stammende, als Yumbehoa bezeichnete Rinde untersucht, welche nach Schumann als identisch mit der Yohimbeherinde anzusehen ist. Aus derselben wurde das Yohimbin in folgender Weise erhalten: Die grob gepulverte Rinde wurde in einem Poncet'schen Perkolator mit 6 Litern $98\frac{1}{2}$ proc. Alkohols, dem 50 g 25 proc. Salzsäure zugesetzt waren, extrahirt, der alkoholische Extract destillirt und der Rückstand mit Wasser behandelt; der hierbei verbleibende Rückstand löst sich in Natriumcarbonatlösung mit burgunderrother Farbe. Der wässerige Auszug des alkoholischen Extractes wird mit Natriumcarbonat übersättigt und mit Aether ausgeschüttelt. Nach dem Verdunsten des Aethers verbleibt eine braune, harzartige, weiche Masse; dieselbe wird in verdünnter Schwefelsäure gelöst, diese Lösung filtrirt, das Filtrat dreimal mit Chloroform ausgeschüttelt und dann noch zweimal mit Aether. Durch Natriumcarbonat wird aus der wässerigen Lösung ein amorpher, weifser Körper abgeschieden, der durch Chloroform und verdünnte Schwefelsäure gereinigt wird. Aus der schwefelsauren Lösung wird durch Natriumcarbonat wieder ein amorpher weifser Körper abgeschieden, der mit Chloroform ausgeschüttelt wird. Nach dem Verdunsten des Chloroforms verbleibt eine braune, syrupöse Masse, die durch Petroleumäther gereinigt wird und das Alkaloidgemisch darstellt. Letzteres läfst sich durch wiederholtes Behandeln mit kaltem Benzol in zwei Fractionen zerlegen, von denen die schwer lösliche, aus heifsem Benzol umkrystallisirt, das Yohimbin bildet; der Schmelzpunkt desselben wurde bei 234° gefunden. Auch in den Blättern des Yumbehoa-Baumes wurde Yohimbin nachgewiesen. *Hf.*

Theodor Peckolt. Ueber das Schlangengift von Lachesis rhombeata[1]. — Verfasser theilt seine vor vielen Jahren gewonnenen Resultate mit, da er hierzu durch die Baumann'sche Arbeit über das Vorkommen von Jod in den Schilddrüsen veran-

---

[1]) Zeitschr. österr. Apoth.-Ver. 51, 25—28, 45—49; Ref.: Chem. Centr. 68, I, 481.

lafst worden ist. Das oben erwähnte Gift ist eine gelbe, geruchlose, sauer reagirende Flüssigkeit vom spec. Gew. 0,9845 bei 23°. Die toxische Wirkung des Giftes konnte nach einem Jahre noch constatirt werden. Das Gift ist wasserlöslich, ferner löst es sich in Alkohol, Kalilauge und Ammoniak. Der aus der ammoniakalischen Lösung mittelst Schwefelsäure gefällte geringe weifse Niederschlag ist ohne toxische Eigenschaften. Bei der Einwirkung des Giftes auf Stärkemehl erkannte Verfasser Jod, das er in geringer Menge in dem Gifte nachweisen konnte, während andererseits in der Giftdrüse Jod sich nicht nachweisen läfst. *Tr.*

A. Benedicenti. Pharmakologische Untersuchungen über einige Gifte, welche die Negritos des malayischen Archipels gebrauchen [1]). — Bei der Untersuchung der Stamm- und Wurzelstücke von Strychnos Maingayi (Clarke) oder Acer Lampong zeigten sich nur die Wurzeln und von diesen nur die Rindentheile giftig. Brucin, Strychnin und Curarin liefsen sich darin nicht nachweisen, und konnte das Gift nicht mit Aether, wohl aber mit Alkohol extrahirt werden. — In einigen mit Ipoh acer vergifteten Pfeilen fand Verfasser sowohl Strychnin als auch Curarin. Jedoch folgt daraus noch nicht, dafs diese beiden Verbindungen aus dem Ipoh acer stammen, da bei der Bereitung der Pfeilgifte zuweilen verschiedene giftige Producte gemengt werden. *Rh.*

Farb- und Gerbstoffe.

Jules Stoklasa. Etude sur la chlorophylle [2]). — Zwischen *Lecithin* und *Chlorophyll* besteht hinsichtlich ihrer Bildung und ihrer Zersetzung eine grofse Analogie. Ohne das Lecithin kann sich das Chlorophyll nicht bilden. Unter dem Einflufs der Sonnenstrahlen entsteht Lecithin gleichzeitig mit dem Chlorophyll; das Lecithin häuft sich in den Blättern an und dient so zur Entwickelung neuer phosphorreicher Organe. Chlorophyllreiche, grüne Blätter enthalten 40 bis 60 Proc. der Phosphorsäure in Form von Lecithin und Chlorophyll. — Das Chlorophyllan von Hoppe-Seyler konnte Verfasser nicht erhalten, vielmehr gewann er nach einem genau beschriebenen, der Darstellungsmethode von reinem Lecithin nachgebildeten Verfahren eine schwarzgrüne, krystallinische Masse mit 3,37 Proc. Phosphorgehalt, das *Chlorolecithin.* Die

---

[1]) Ann. chim. farm. **26**, 385—407; Ref.: Chem. Centr. **69**, I, 74. — [2]) Bull. soc. chim. [3] **17**, 520—523.

Substanz löst sich in Alkohol, Aether, Benzol, und zeigt in ihrem Phosphorgehalt grofse Aehnlichkeit mit dem Lecithin, für das sich 3,87 bis 4,12 Phosphor berechnet. Spaltung mit Aetzbaryt nach der Methode von Hoppe-Seyler ergab, dafs das Chlorolecithin Cholin, Glycerinphosphorsäure und Chlorophyllansäure enthält. Die Chlorophyllansäure bewirkt auch die Färbung dieser Substanz wie die des Chlorophylls, das als Lecithin zu betrachten ist, in welchem die Fettsäuren durch Chlorophyllansäure ersetzt sind. Die Bildung des Chlorophylls und des Lecithins hängt nur von der Gegenwart von Phosphor ab; Eisen spielt dabei keine Rolle, und liefs sich auch im Chlorlecithin keine Spur von Eisen nachweisen. Dagegen braucht der Zellkern zu seiner Bildung sowohl Eisen wie Phosphor. *Rh.*

W. Palladine. Influence de diverses substances et influence de l'oxygène sur la formation de la chlorophylle [1]). — Wenn man etiolirte, fast kohlenhydratfreie Blätter auf die Lösungen gewisser Körper legt, so beobachtet man bezüglich der *Chlorophyllbildung* Folgendes: 1. dafs dieselbe begünstigt wird durch Saccharose, Raffinose, Glycose, Fructose, Maltose, Glycerin, Galactose, Lactose, Dextrin; 2. dafs dieselbe nicht beeinflufst wird von Inulin, Tyrosin; 3. dafs sie verzögert oder verhindert wird durch Mannit, Dulcit, Asparagin, Harnstoff, Alkohol, Chlorammonium, Chinasäure. Was die Bedeutung des Sauerstoffs betrifft, so mufs für die Chlorophyllbildung mehr Sauerstoff geboten werden, als zur Athmung allein nöthig ist. *Ld.*

Staats. Ueber den gelben Blattfarbstoff der Herbstfärbung einheimischer Laubbäume, das Autumnixanthin [2]). — Das *Herbstgelb* (*Autumnixanthin*) der Laubbäume ist nicht identisch mit dem Phylloxanthin (dem Spaltungsproducte des Chlorophylls). Die alkoholische Lösung des Herbstgelbes fluorescirt nicht wie jene des Phylloxanthins. Mit kochender Kalilauge erhält man aus dem Herbstgelb eine in langen Nadeln krystallisirende Verbindung, welche, aus der Sommerlinde gewonnen, mit granatrother Farbe in Wasser löslich ist, sich jedoch in Aether und Alkohol nicht auflöst. *Sd.*

A. B. Griffiths. Le coléoptérine, un pigment rouge dans les élytres de quelques Coléoptères [3]). — Aus den Flügeldecken der *Coleopteren*, *Pyrochroa coccinea*, *Lina populi* und *Coccinella septempunctata* wurde ein amorpher rother Farbstoff abgeschieden,

---

[1]) Compt. rend. 125, 827—829. — [2]) Chemikerzeit. 21, Rep. 20. — [3]) Compt. rend. 124, 1460—1461.

der nach der Formel $C_7H_5NO_5$ zusammengesetzt ist und *Coleopterin* genannt wird. *Ld.*

G. Ciamician u. P. Silber. Zur Kenntnifs des Curcumins [1]. — Reines *Curcumin* von Merck wurde wiederholt aus Methylalkohol und Benzol umkrystallisirt, zeigte dann den Schmelzp. 183° und besafs die Zusammensetzung $C_{21}H_{20}O_6$. Es bestand aus weniger gefärbten Prismen und leuchtend roth gefärbten Nädelchen; beide Modificationen zeigen indefs scharf denselben Schmelzpunkt. Die Methoxylbestimmung ergab das Vorhandensein von zwei Methoxylgruppen. *Diacetylcurcumin* wurde mittelst Essigsäureanhydrid neben einer zähen braunen Masse erhalten. Es bildet grofse gelbe, bei 170 bis 171° schmelzende Nadeln, welche noch zwei Methoxylgruppen enthalten. Durch Methylirung konnte aus Curcumin neben harzigen Massen ein *Dimethylcurcumin*, $C_{19}H_{12}O_2(OCH_3)_4$, in goldgelben Nadeln erhalten werden, welche bei 135° schmelzen und in Kali unlöslich sind. Sowohl mit Hydroxylamin wie auch mit Phenylhydrazin liefert das Curcumin Verbindungen. Mit Hydroxylamin entsteht eine in Nädelchen vom Schmelzp. 173° krystallisirende *Verbindung* ($C_{21}H_{19}NO_5$). Die *Phenylhydrazinverbindung* bildet weifse Nadeln. *Sd.*

L. Camus. Action de la lumière sur l'oxydation des matières colorantes du serum sanguin [2]. — Der *Farbstoff des Blutserums* zeigt Analogien mit dem Gallenfarbstoff; aseptisches Serum wird nach und nach grünlich und endlich farblos; diese Umwandlung setzt die Wirkung des Sauerstoffes und des Lichtes voraus, ein oxydirendes Ferment scheint dabei nicht mitzuwirken. *Ld.*

William Küster. Ueber ein Spaltungsproduct des Gallenfarbstoffes, die Biliverdinsäure [3]. — Durch Oxydation des Biliverdins mit Chromsäure wurde eine einbasische Säure von der Zusammensetzung $C_8H_9NO_4$, die *Biliverdinsäure*, erhalten; dieselbe ist ungesättigt, den Hämatinsäuren verwandt, sie dürfte den Stickstoff in Form einer schwer verseifbaren Cyangruppe enthalten. Wenn die Biliverdinsäure das einzige Product der Oxydation ist, so läfst sich ihr Entstehen durch folgende Gleichung erklären: $C_{16}H_{18}N_2O_4 + 4O = 2C_8H_9NO_4$. *Ld.*

A. Dastre und N. Floresco. Nouveaux pigments biliaires [4]. — Die Färbung der Gallen rührt von zwei Farbstoffen her, einem *gelben* und einem *grünen*, den *Biliprasinfarbstoffen* (Staedeler).

---

[1]) Ber. 30, 192—195; Gazz. chim. ital. 27, I, 561—567. — [2]) Bull. soc. chim. [3] 17, 670—671. — [3]) Ber. 30, 1831—1835. — [4]) Compt. rend. **125**, 581—583.

Dieselben sind als Zwischenfarbstoffe anzusehen vom *Bilirubin* (Anfangs-) und dem *Biliverdin* (Endfarbstoff). Das gelbbraune Biliprasinpigment (Natriumbiliprasinat), das z. B. der Galle des Kalbes ihre Gelbfärbung verleiht, unterscheidet sich von dem Bilirubinpigment dadurch, dafs es erstens durch einen Kohlensäurestrom grün gefärbt wird, zweitens durch Essigsäure und andere Säuren, besonders bei Gegenwart von Alkohol, grün gefärbt wird, und drittens im Vacuum nicht beständig ist und bei Einwirkung des Lichtes entfärbt wird. — Das grüne *Biliprasinpigment* (*Biliprasin*) wird, im Gegensatz zum Biliverdin, durch wenige Tropfen Alkali gelb gefärbt (Biliprasinat) und ebenso im Vacuum verändert (Bilirubin). Das gelbe Pigment ist das Alkalisalz des grünen Farbstoffes, der als Säure fungirt. Die Biliprasinsäure wird durch Kohlensäure ausgetrieben, während das Bilirubin und Biliverdin Carbonate zersetzen. Die Biliprasinfarbstoffe sind die Zwischenstadien bei der Oxydation und Hydratation der beiden anderen. Den Fundamentalfarbstoff, von dem sich alle die anderen Pigmente ableiten, bildet das Bilirubin. Seine Umwandlung in Biliprasinfarbstoffe hängt hauptsächlich von der Gegenwart von Sauerstoff, weiter aber von der Reaction des Lösungsmittels, von der Wärme und vom Lichte ab. Ausgesprochene alkalische Reaction begünstigt die Beständigkeit der Bilirubinate, neutrale oder saure Reaction das Auftreten des grünen Biliprasins. Mäfsige Wärme fördert die Umwandlung des Bilirubinats in Biliprasinat und auch in geringerem Grade den Uebergang in das Biliverdin. Starke Wärme (längeres Erhitzen auf 100°) macht die Bilirubinate unlöslich und schliefslich farblos. Der Einflufs des Lichtes äufsert sich im schnellen Uebergange des Bilirubins in Biliprasin und schliefslich in Biliverdin. Möglicher Weise beginnt die Umwandlung des Bilirubins bereits in der hepatischen Zelle, jedenfalls setzt sie sich in der Gallenblase fort. Da dort die künstlichen Bedingungen der Umlagerung (Sauerstoff, Licht, Wärme) nicht vorhanden sind, hat man wohl ein Oxydationsagens im Organismus anzunehmen, das in der Leber sich findet und von da theilweise in die Galle übergeht. *Rh.*

G. Denigès. Recherches sur l'urobiline [1]). — Ammoniakalische *Urobilinlösungen* zeigen auf Zusatz eines löslichen Zinksalzes grüne Fluorescenz; die Zinksalze können bei dieser Reaction nicht durch Magnesium- oder Cadmiumsalze ersetzt werden, wohl aber durch schwefelsaures Quecksilberoxyd, sowie durch Kupfer-, Nickel-

1) Bull. soc. chim. [3] 17, 734—735.

und Kobaltsalze. Bei stark gefärbten Urinen, welche das Urobilinspectrum nicht oder nicht deutlich zeigen, empfiehlt es sich, dieselben zuerst mit schwefelsaurem Quecksilberoxyd auszufällen und erst die vom Niederschlag abfiltrirte Flüssigkeit mit dem Spectroskope zu untersuchen; bei Anwesenheit von Urobilin sieht man dann sehr deutlich dessen Absorptionsspectrum. *Ld.*

Otto v. Fürth. Zur Kenntnifs der brenzcatechinähnlichen Substanz in den Nebennieren [1]). — Nach einer Zusammenstellung der früheren Arbeiten werden zunächst die Beziehungen der eisengrünenden Substanz in den Nebennieren zum Brenzcatechin erörtert; bei genauer Beachtung ergiebt sich, dafs die Reaction beider Substanzen nicht gleich ist, sondern nicht unwesentliche Unterschiede zeigt. Es gelang nicht, aus mit verdünnten Säuren erhitztem Nebennierenextract Brenzcatechin zu gewinnen, ebenso gelang dies nicht durch Schmelzen des Extractes mit Kali oder durch Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure auf 130 bis 140°; dagegen wurde durch trockene Destillation eine Substanz erhalten, welche sich wie Brenzcatechin verhält. Aus dem alkoholischen Extracte von 2000 Nebennieren von Schweinen wurden 0,4 g einer rothbraunen, bröckligen, stickstoffreichen Substanz erhalten, welche die eisengrünende Substanz darstellt; ihre Löslichkeitsverhältnisse, sowie ihr Verhalten gegen Reagentien sind genau untersucht und beschrieben. Beim Eindampfen einer wässerigen Lösung dieser Substanz scheiden sich schwarzbraune Flocken ab, die in Wasser, Alkohol, Aether, verdünnten Säuren und Alkalien unlöslich sind, ein zweites Umwandlungsproduct ist eine fettige, braungelbe Masse, ein drittes Umwandlungsproduct, das bei andauerndem Erhitzen im Kohlensäurestrom entsteht, wird durch Eisenchlorid rothbraun gefärbt und durch Platinchlorid gefällt, diese letztere Substanz ist im genuinen Nebennierenextracte nicht enthalten; sie ist nicht identisch mit dem Umwandlungsproducte, welches man durch Erhitzen der eisengrünenden Substanz mit verdünnten Mineralsäuren erhält. Die eisengrünende Substanz zeigte stets die charakteristischen physiologischen Wirkungen, nicht so die Umwandlungsproducte. Durch Reduction mit Zink oder Magnesium in saurer Lösung wird ein haltbares Product erhalten, das durch Eisenchlorid dauernd grün gefärbt wird; auf Zusatz von Ammoniak wird die Färbung grünblau, dann stahlblau, endlich purpurviolett. Das Reductionsproduct ist keiner von den bekannten Abkömmlingen des Brenzcatechins, es ist physiologisch wirksam. *Ld.*

[1]) Zeitschr. physiol. Chem. 24, 142—158.

A. Rosenstiehl. Ueber die Löslichkeit des Rothweinfarbstoffes und die Sterilisation der Fruchtsäfte [1]). — Der *Farbstoff der rothen Weintrauben* löst sich beim mäfsigen Erwärmen im Traubensaft auf. Auch die Farbe anderer Früchte, wie Erdbeeren, Kirschen, Pflaumen u. s. w., zeigt ein ähnliches Verhalten. Diese Farbstoffe sind alle sehr veränderlich und werden in Contact mit Metallen verändert. Das wirksamste Veränderungsmittel ist indefs die atmosphärische Luft, weshalb die Gährung der Säfte in einer Atmosphäre eines indifferenten Gases, oder wenigstens bei möglichstem Luftabschlufs, vorgenommen werden soll. Der Ausschlufs der Luft bei der Gährung bewirkt indefs auch die Erhaltung des frischen Fruchtgeschmackes; sättigt man den Saft mit Kohlensäure, so bleibt auch nach dem Erwärmen auf 45 bis 55° der frische Fruchtgeschmack erhalten. Solche wiederholte Erwärmungen sterilisiren auch die Säfte. Der Luftzutritt ist auch die Ursache des schlechten Geschmackes des Weines. Zur Fermentation sollen Reinzuchthefen verwendet werden. *Sd.*

L. Sostegni. Ueber den Farbstoff der rothen Weinbeere [2]). — Eine wesentliche Reinigung des *Farbstoffes der rothen Weinbeere* konnte durch Fällen der alkoholischen Lösung mit Aether vorgenommen werden. Hierdurch gelingt es, den Farbstoff frei von tanninartigen Verbindungen zu erhalten. In dem Mafse des Eintrocknens des Farbstoffes wird derselbe in den verschiedenen Lösungsmitteln immer schwerer löslich. Der Farbstoff aus einem Rothwein der Provinz Avellino enthielt 57,12 Proc. C, 4,89 Proc. H und 37,99 Proc. O im Mittel. Schmelzendes Kali führte ihn zum Theil in Brenzcatechin und Phloroglucin über. Die Reduction unter verschiedenen Umständen ergab keine bestimmten Resultate. Alkoholisches Kali liefert mit dem Farbstoff eine in Wasser leicht lösliche, in Alkohol unlösliche Kaliumverbindung. Die Untersuchung des aus käuflichem *Oenocyanin* gewonnenen Farbstoffes ergab im Wesentlichen die gleichen Resultate. Gegenüber verdünnter Schwefelsäure ist der Farbstoff sehr widerstandsfähig; concentrirte Schwefelsäure führt ihn unter Entwickelung von Schwefeldioxyd in eine braune Masse über. Die Kaliumverbindung des Farbstoffes liefert mit Silber- und Kupfersalzen (sowie überhaupt mit den Salzen der Erdalkali- und Schwermetalle) unlösliche Niederschläge. Versetzt man eine Lösung des Farbstoffes in Eisessig mit Bromwasser, so fällt ein citronengelbes krystallinisches

---

[1]) Bull. soc. chim. 17, 523—529. — [2]) Gazz. chim. ital. 27, II, 475—485.

Bromderivat aus. Die analysirten Producte führen für den Farbstoff zu der Formel $C_{19}H_{16}O_{10}$. *Sd.*

M. O. Picquet. Vegetabilische Farbstoffe aus Annam[1]. — *Cû-nâo* oder *Cû-nar* ist eine der Kartoffel ähnliche Knolle, deren Extract zum Färben benutzt wird. Die Eingeborenen tränken in dem Extracte die Stoffe und legen sie dann zum Trocknen auf das Gras; hierbei wird die dem Lichte zugekehrte Seite dunkler gefärbt. Manchmal wird der Farbflüssigkeit noch eine chinesische leimartige Droge, *Phen-aen* zugefügt. Der Extract von Cû-nâo giebt mit den Salzen der schweren Metalle und des Aluminiums mehr oder weniger dunkle braune Niederschläge; mit Säuren entsteht eine gelbe Fällung, Alkalien färben die Flüssigkeit viel dunkler. Leim und auch Ferrocyankalium geben nur schwache Reactionen; Ferricyankalium erzeugt ebenso wie Chlorkalk einen Niederschlag. Die beste Färbemethode ist die, den Stoff eventuell mit Alaun zu färben und dann in Dichromat zu fixiren und zu dämpfen. — *Cay-dâ* oder *Cay-ia* ist eine Rinde von Brugniera gymnorrhiza und färbt röthlichbraun, ähnlich, aber lebhafter als Catechu. Der Extract dieser Droge liefert mit Leim und den meisten in Betracht kommenden Metallsalzen braune Niederschläge. *Sd.*

O. Picquet. Notiz über einen natürlichen Farbstoff aus Cochinchina[2]. — Der catechuartige Farbstoff führt den Namen „*Cay-duoc*" und entstammt einer Baumrinde. Die Reactionen des wässerigen Auszuges nähern sich sehr jenen von Cay-dâ, Cû-nâo und Catechu. Desgleichen geben die Ausfärbungen mit dem neuen Farbmateriale Resultate, welche zwischen jenen von gelbem und braunem Catechu gelieferten liegen. *Sd.*

S. Kapff. Santiago-Neugelb[3]. — Unter dem Namen *Santiago-Neugelb* wird von der Firma G. Eberle u. Co. in Stuttgart ein theilweise oxydirter *Gelbholzextract* in zwei Marken, *E* und *K*, in den Handel gebracht. Eine Reihe von vergleichenden Färbeversuchen mit diesem neuen Producte und einem guten Gelbholzextracte auf Baumwolle und Schafwolle ergab eine wesentliche Ueberlegenheit des Santiago-Neugelb. *Sd.*

K. G. Zwick. Zur Kenntnifs des Bixins[4]. (Vorläufige Mittheilung.) — Durch geeignete Behandlung wurde aus dem Orlean das *Bixin* krystallisirt erhalten. Gut gemahlener, wiederholt getrockneter Orlean wird im Extractionsapparate mit Chloroform

---

[1]) Ref.: Chem. Soc. Ind. J. **16**, 323—324. — [2]) Monit. scientif. **11**, 170—171 (Mercure). — [3]) Färberzeit. **8**, 327—329. — [4]) Ber. **30**, 1972.

vollständig ausgezogen. Nach dem Abdestilliren des Chloroforms und Trocknen des Rückstandes extrahirt man diesen sorgfältig mit siedendem Ligroin. Der in Ligroin unlösliche Theil wird dann nach abermaligem Trocknen wieder mit Chloroform so lange ausgezogen, bis das Lösungsmittel farblos abläuft. Aus der Chloroformlösung erhält man dann Krystalle, welche noch durch abwechselnde Behandlung mit Ligroin und Chloroform gereinigt werden. *Sd.*

L. P. Marchlewski in Manchester, E. S. Wilson in Strood und E. Stewart in London. Herstellung von Farben (aus Baumwollsamenöl). Engl. Pat. Nr. 9477 vom 5. Mai 1896 [1]). — Rohes Baumwollsamenöl wird mit verdünnten alkalischen Lösungen behandelt, wodurch demselben ein Farbstoff, das *Gossypol*, entzogen wird. Die alkalischen Lösungen werden dann mit Metallsalzen gefällt und die überstehende Flüssigkeit mit Salzsäure versetzt. Es scheiden sich Flocken aus, welche, aus Eisessig oder Alkohol umkrystallisirt, gelbe, in Wasser unlösliche Krystalle liefern. Das Gossypol giebt bei der Condensation mit Nitrosodialkylanilinen in Wasser unlösliche Farbstoffe, welche in alkoholischer oder essigsaurer Lösung die gebeizte Faser braun färben. Aehnliche Farbstoffe entstehen bei der Condensation von Gossypol mit den Nitrosonaphtolen in concentrirter Schwefelsäure bei 55 bis 75°. Die unlöslichen Farbstoffe können durch Sulfurirung in lösliche übergeführt werden. *Sd.*

L. P. Marchlewski in Manchester, E. S. Wilson in Strood und E. Stewart in London. Verbesserungen in der Herstellung von Farbstoffen. Engl. Pat. Nr. 21498 vom 28. September 1896 [2]). — Das aus dem Baumwollsamenöl abgeschiedene *Gossypol* liefert beim Durchleiten von Luft durch seine Lösung in kaustischer Soda einen neuen Farbstoff, das *Oxygossypolbraun*, welcher gebeizte Baumwolle oder Schafwolle schön braun anfärbt. Wird Gossypol mit Natriumsulfid in Gegenwart oder Abwesenheit von Schwefel auf 120°, und schliefslich auf 250° während mehrerer Tage erhitzt, so kann ein Farbstoff gewonnen werden, welcher ungebeizte Baumwolle braun färbt. Die erzielten Färbungen werden tiefer, wenn man die Stoffe noch durch Metallsalzlösungen (Kupfersalze) passiren läfst. *Sd.*

Société anonyme pour l'exploitation des procédés Zebrowski. Verfahren zur Herstellung eines rothbraunen sogenannten „Ponceau"-Farbstoffes. Russ. Priv. Nr. 246 vom 29. Juli 1897 [3]). —

[1]) Chem. Soc. Ind. J. 16, 530. — [2]) Daselbst, S. 906. — [3]) Chemikerzeitung 21, 965.

Käsepilze werden auf Kartoffeln bis zur ersten Umwandlung cultivirt, die Cultur mit entsprechend temperirtem Wasser abgewaschen und Auflösungen von Campécheholzextract oder Orseilleextract hinzugefügt. Dann giebt man noch Auflösungen von Harnsäure in Aetzkali zu und läfst das Ganze bei 15 bis 30° 18 bis 19 Tage stehen. Nach dieser Zeit hat sich eine reichliche Satzschicht eines rothen, in warmem Wasser löslichen *Farbstoffes* gebildet, welcher zum Rothfärben von Gespinnsten, Geweben, Leder und Papier unter Verwendung der üblichen Beizen benutzt werden kann. *Sd.*

Lepetit, Dollfus und Ganszer in Mailand. Verfahren zur Umwandlung natürlicher Farb- und Gerbstoffe in neue Verbindungen mittelst Alkalisulfiten. D. R.-P. Nr. 91603 [1]). — Man läfst auf die Farb- oder Gerbstoffhölzer (Gelbholz, Fisetholz, Quercitron, Quebracho, Hemlock, Fichte) oder auf deren Extracte Bisulfite oder Sulfite der Alkalien bei 100 bis 150° (eventuell unter Druck) einwirken. Die entstandenen Verbindungen sind (mit Ausnahme des aus Quebracho entstehenden Productes) schwerer löslich, als die zu Grunde liegenden Materialien, und zeigen ein bedeutend besseres Verhalten beim Färben bezw. Gerben. *Sd.*

A. G. Perkin. Die gelben Farbstoffe verschiedener Gerbmaterialien [2]). — Aus *„Cape Sumach“* (Osyris compressa) konnte ein neues Glucosid, $C_{27}H_{30}O_{17}$, ausgezogen werden, welches den Namen *Osyritrin* erhielt. Es krystallisirt aus kochendem Wasser in glänzenden, mattgelben Nadeln, welche in kaltem Wasser unlöslich, wenig in kochendem Wasser und leicht in Alkohol löslich sind. Das Glucosid schmilzt bei 185°, giebt mit Eisenchlorid eine dunkelgrüne Färbung und mit Bleiacetat eine orangegelbe Fällung. Mit verdünnter Schwefelsäure gekocht, zerlegt es sich in *Quercetin* und Zucker nach der Gleichung $C_{27}H_{30}O_{17} + 2 H_2O = C_{15}H_{10}O_7 + 2 C_6H_{12}O_6$. Neben dem Osyritrin befindet sich im „Cape Sumach“ ein *Tanninglucosid.* Aus *Gambier Catechu* und aus *Acacia Catechu* konnte ebenfalls *Quercetin* isolirt werden. In *Rhus Cotinus* war kein Quercetin, dagegen *Myricetin* enthalten. Eine Reihe von Gerbmaterialien (Valonia, Dividivi, Myrobalanen, Algarobilla, Granatapfelrinde und Gallnüsse), welche keine gelben Farbstoffe, sondern nur Ellagsäure oder Ellaggerbsäure enthalten, wurde zu vergleichenden Färbeversuchen unter Verwendung von Chrom-, Thonerde-, Zinn- und Eisenbeizen benutzt. Die Versuche ergaben eine grofse Uebereinstimmung der Resultate. *Sd.*

---

[1]) Patentbl. **18**, 289. — [2]) Chem. Soc. J. **71**, 1131—1138.

A. G. Perkin. Gelbe Farbstoffe, enthalten in Rhus rhodanthema, Berberis oetnensis und Rumex obtusifolius [1]). — In dem Extracte von Rhus rhodanthema wurden *Fisetin*, *Gallussäure* und ein *Glucosid*, $C_{36}H_{36}O_{16}$, nachgewiesen. Das schwer spaltbare Glucosid bildet farblose Nadeln, welche sich beim Erhitzen auf 215 bis 217° zersetzen. Seine wässerige Lösung giebt mit Eisenchlorid eine grüne Färbung und mit Bleiacetat ein mattgelbes Präcipitat. Das Glucosid scheint nicht mit Fustin identisch zu sein. In der Wurzel von Berberis Oetnensis wurde *Berberin* und in Rumex obtusifolius wurde *Quercetin* aufgefunden. *Sd.*

Karl Dieterich. Ueber Gambir-Fluorescin und Gambir-Catechuroth [2]). — Ein speciell im Gambircatechu vorkommender fluorescirender Körper, das Gambirfluorescin, gestattet, jenes sicher vom Pegucatechu zu unterscheiden. Die reine Substanz ist sehr wenig haltbar, die Lösungen verlieren bald ihre Fluorescenz, werden roth und scheiden einen Körper ab, den Verfasser Gambircatechuroth nennt. Das Fluorescin ist löslich in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln und in Säuren, hier ohne Fluorescenz; aus der sauren Lösung wird es durch Alkalien gefällt. Im Gambircatechu ist das Fluorescin an Catechin und Catechugerbsäure gebunden. Verfasser isolirte aus dem Gambircatechu noch einige Bestandtheile, so dafs die jetzt bekannten sind: Gambirfluorescin, Catechin, Catechugerbsäure, Gummi, fettes Oel, Wachs, Pflanzenreste und anorganische Bestandtheile. *Bl.*

E. Lauber. Ueber das Prud'homme'sche Anilinschwarz [3]). — Es wurden die Vor- und Nachtheile des Prud'homme'schen *Anilinschwarz* (im Wesentlichen aus einer Mischung von Alkalichlorat, Anilinsalz und Ferrocyankalium bestehend), sowie das Aetzen desselben und dessen Combination mit bunten Albuminfarben beschrieben, und Recepte zur richtigen Durchführung des Färbeverfahrens angegeben. *Sd.*

V. G. Bloede in Catonsville, Md. Färben von Anilinschwarz. Amer. Pat. Nr. 588388 [4]). — Die Waare wird in einer Lösung von mit Anilin neutralisirtem salzsaurem Anilin und neutralem Chromat oder Chlorat imprägnirt, und dann den Dämpfen von Salzsäure, rauchender Schwefelsäure oder Salpetersäure ausgesetzt. Die Weiterverarbeitung geschieht in üblicher Weise. *Sd.*

M. Spica. Chemische Studien über die Verfälschungen von Sumach und Methoden ihrer Erkennung [5]). — Die Verfälschungen

[1]) Chem. Soc. J. 71, 1194—1200. — [2]) Ber. deutsch. pharm. Ges. 7, 153—161. — [3]) Färberzeit. 8, 65, 104. — [4]) Chemikerzeit. 21, 965. — [5]) Gazz. chim. ital. 27, I, 349—358.

von Sumach mit Bruca (Blätter von Tamarix Africana) und Stinco (Blätter von Pistacia Lentiscus) können leicht erkannt werden, da der Stickstoffgehalt des Sumach zwischen 0,87 und 0,98 Proc., der der Verfälschungen zwischen 1,48 und 2,01 Proc. schwankt. Ferner ist die Asche des Sumach (6,60 Proc.) charakterisirt durch vorwiegenden Gehalt an unlöslichen Theilen (circa 24 Proc.) und Calciumoxyd (ca. 30 Proc.), die des Bruca (12,4 Proc. der Blätter) durch Unlösliches (37 Proc.) und Schwefelsäure (SO_3, 20 Proc.), die des Bruca (5,4 Proc.) durch geringe Mengen unlöslicher Substanz (6,2 Proc.) und vorwiegenden Kalk (25,3 Proc.), Kali (14,6 Proc.), Natron (12,2 Proc.). Die Verfälschungen können weiter folgendermafsen erkannt werden: 5 g der Probe werden mit $^1/_2$ Liter Wasser eine halbe Stunde gekocht, und nach dem Auffüllen aufs alte Volumen filtrirt. 25 ccm des Filtrates werden mit 5 g Bleiessig (*D* 1,184) und 15 ccm Aetzkali (*D* 1,155) versetzt und auf 15 ccm eingedampft. Es mufs eine fast klare braune Lösung entstehen, während verfälschtes Material gelbe, einen Niederschlag enthaltende Flüssigkeit liefert. Die Lösung, auf 50 ccm verdünnt, mufs mit einer Lösung von 0,15 g Saffranin im Liter Wasser gleich gefärbt sein. Der filtrirte Sumachextract giebt mit Kali und wenig Ammoniummolybdat einen chocoladefarbenen Niederschlag, der bei Verfälschung mit Bruca grünen Reflex zeigt. *Bl.*

Furangruppe.

M. P. Freundler. Ueber die Darstellung des Furfurans[1]). — Bei der Zersetzung der Erdalkalisalze der Brenzschleimsäure ist die Condensation des schon bei 36° siedenden Furfurans schwierig und mit Verlusten verknüpft. Verfasser hat gefunden, dafs durch Erhitzen der freien Säuren in starkwandigen Einschmelzröhren auf 275° sich quantitativ die Spaltung in Kohlensäure und Furfuran vollzieht; wegen des starken Druckes darf man nicht mehr als 7 bis 8 g auf einmal erhitzen. Verfasser hat das Verfahren auch zur Zersetzung anderer, aromatischer Säuren zu verwenden gesucht. Benzoësäure wird nicht zersetzt, Zimmtsäure erst bei 350 bis 375°; es entstehen hierbei Styrol und dessen Polymere. *Schr.*

M. P. Freundler. Ueber einige Derivate des Furfurans[2]). — Um das bislang noch unbekannte Amidofurfuran darzustellen, hat Verfasser drei Methoden versucht: 1. Einwirkung von Brom und

[1]) Bull. soc. chim. [3] 17, 613—614. — [2]) Daselbst, S. 419—424.

Alkali auf Brenzschleimsäureamid; 2. Umwandlung des Brenzschleimsäureazids in ein Urethan und Zerlegung des letzteren; 3. Nitriren des Furfurans und Reduction des Nitroproductes. Nur der letzte Weg führt zu brauchbaren Resultaten. In dieser Abhandlung sind indessen nur die im Sinne der beiden ersten Methoden unternommenen Versuche beschrieben. In der Meinung, dafs die Hofmann'sche Aminreaction auf *aromatische* Säureamide noch nicht angewendet worden sei, führt Verfasser Vorversuche mit Benzamid und Zimmtsäureamid aus. Benzbromamid, $C_6H_5CONHBr$, giebt beim Erwärmen mit 30 Proc. Natronlauge auf 55° neben etwas Benzonitril in normaler Weise Anilin. Zimmtsäureamid nimmt zunächst bei der Behandlung mit Brom 2 Mol. auf unter Bildung von $C_6H_5CHBr.CHBrNH_2Br_2$, welche mit Natronlauge Bromzimmtsäurebromamid, $C_6H_5CH:CBrCONHBr$, liefert, aus dem durch weitere Einwirkung von Alkali ein Amin nicht erhalten werden konnte. Auch aus Brenzschleimsäureamid war ein normales Bromamid nicht zu erhalten. Zur Realisirung der zweiten Methode wurde aus dem Brenzschleimsäurehydrazid, $C_4H_3O.CONHNH_2$, Schmelzp. 30° — aus dem Ester mit Hydrazinhydrat gewonnen —, durch Einwirkung von Nitrit auf die wässerige angesäuerte Lösung das Brenzschleimsäureazid, $C_4H_3O.CON_3$, dargestellt, welches in kaltem Wasser unlöslich ist und aus Chloroform in Blättern vom Schmelzp. 90° erscheint. Dasselbe giebt beim Kochen mit Aethyl- oder Methylalkohol die entsprechenden Urethane: $C_4H_3O.CON_3 + C_2H_5OH = C_4H_3O.NHCO_2C_2H_5 + N_2$; das Methylurethan des Furfuranamids schmilzt bei 135°. Durch Erwärmen mit Salzsäure wurde das Urethan weitgehend zersetzt. Beim Erwärmen mit Ammoniakflüssigkeit auf 150° wurde nur eine ganz geringe Quantität einer basischen, gegen 150° siedenden Flüssigkeit erhalten. Demnach war auch diese Methode zur Darstellung des Furfuranamids nicht zu brauchen. *Schr.*

G. J. Dain. Die Einwirkung von Zink und gebromten Fettsäureestern auf Furfuraldehyd und Benzaldehyd [1]). — In fünf kleineren Abhandlungen, die diesen Gegenstand behandeln, beschreibt der Verfasser: α-Dimethyl-β-furyläthylenmilchsäureester (aus Zink, Bromisobuttersäure und Furfurol) — gelbe Blättchen vom Schmelzp. 293 bis 296°; die freie Säure verharzt leicht; beständiger sind das Natrium- und Calciumsalz. α-Isopropyl-β-phenyläthylenmilchsäureester (aus Zink, Bromisovaleriansäureester und Benzaldehyd) läfst sich zur freien Säure verseifen, die

[1]) J. russ. phys.-chem. Ges. 29, 213; Ref.: Chem. Centr. 68, II, 348.

bei 107 bis 108° schmilzt, sich wenig in kaltem, leicht in heifsem Wasser löst und bei der Destillation oder beim Behandeln mit concentrirter Schwefelsäure in Isopropylphenyläthylen vom Siedep. 201 bis 202° zerfällt. α-Methyl-β-phenyläthylenmilchsäureester (aus Zink, Brompropionsäureester und Benzaldehyd) liefert beim Verseifen die freie Säure vom Schmelzp. 95°, die beim Destilliren oder unter dem Einflusse von Säuren in Wasser, Kohlensäure und Allylbenzol zerfällt; beim Erhitzen in geschlossenem Rohre während 12 bis 20 Stunden mit Acetanhydrid oder Acetylchlorid auf 100° liefert sie die α-Methylzimmtsäure — die nach dem Umkrystallisiren aus Ligroin und Chloroform bei 74° schmilzt. Die Phenyloxypivalinsäure (aus Zink, Bromisobuttersäureester und Benzaldehyd) liefert bei der Oxydation mit $^1/_2$ proc. alkalischer Kaliumpermanganatlösung Benzaldehyd, Benzoësäure und Oxyisobuttersäure. *Br.*

Robert Ehrhardt. Ueber die Einwirkung von Furfurol auf p-Diamine [1]. — Durch Erhitzen von 1 Mol. o-Tolidin mit 3 Mol. Furfurol erst auf 100° und dann langsam auf 180°, bis die Masse geschmolzen ist, erhält man goldgelbe Blättchen vom Schmelzp. 188 bis 189°, die leicht in Benzol und Toluol, schwerer löslich in Aether, Aceton, Ligroin, unlöslich in Wasser sind. Sie entsprechen der Formel:

$$\begin{array}{l} C_6H_3<^{CH_3}_{N=CH-C_4H_3O} \\ | \\ C_6H_3<^{N=CH-C_4H_3O}_{CH_3} \end{array}.$$

Beim Kochen mit HCl zerfallen sie in ihre Componenten. Jedoch scheint auch eine Monoamidoverbindung:

$$\begin{array}{l} C_6H_3<^{CH_3}_{NH_2} \\ | \\ C_6H_3<^{CH_3}_{N=CH.C_4H_3O} \end{array},$$

in den mit Salzsäure gekochten primären Reactionsproducten von Tolidin und Fural anwesend zu sein, da bei der Diazotirung und Kuppelung mit Naphthionsäure ein stumpfes Orange entsteht, neben dem Diazokörper Benzopurpurin 4 B. Das Furfurobenzidin schmilzt bei 231 bis 232°. Seine alkoholische Lösung wird durch verdünnte Mineralsäuren nicht gefärbt; der Körper ist demnach nicht identisch mit dem von Schiff erhaltenen Furfurobenzidin, $C_{22}H_{16}N_2O_2$ [2]. Das analoge Product aus Dianisidin und Furfurol

[1] Ber. 30, 2012—2016. — [2] JB. f. 1880, S. 797; Ber. 11, 832.

schmilzt bei 181 bis 182°. Die Combination von Phenetidin und Fural besitzt die Formel:

$$C_6H_5<^{OC_2H_5}_{N=CH-C_4H_3O}$$

und schmilzt bei 72 bis 73°. *Mg.*

Hugo Schiff. Ueber Furfurobenzidin [1]. — Hugo Schiff verwahrt sich gegen die Angabe Ehrhardt's [2], dafs er ein unreines Furfurobenzidin in Händen gehabt habe. Auch die von Ehrhardt beschriebene Furfurolverbindung des Tolidins hat er bereits früher beschrieben [3]. *Mg.*

C. Councler. Zur Furfurolbestimmung mittelst Phloroglucin [4]. — Verfasser widerspricht der Angabe von C. Krauch, der in dem Buche „Die Prüfung der chemischen Reagentien auf Reinheit", dritte Auflage, das Merck'sche Phloroglucin purissimum pr. anal., als zur Fällung des Furfurols bei der Pentosanbestimmung, ebenso gut verwendbar bezeichnet wie das nach Skraup gereinigte, diresorcinfreie Präparat. Wenngleich Verfasser auch schon nahezu diresorcinfreies Phloroglucin ersterer Sorte in Händen gehabt hatte, ergaben doch wieder spätere Proben Diresorcingehalte von 7,6 bis 14,6 Proc.; solche Präparate sind zur Analyse ungeeignet. Verfasser bezeichnet weiter die von Krüger und Tollens ausgearbeitete Modification seines Verfahrens als nicht sehr wesentliche Verbesserung. — Bei Untersuchung von Braunkohlen hat Verfasser aus zwei Proben 0,172 Proc. resp. 0,222 Proc. Furfurol erhalten. *Bl.*

Emil Votoček. Condensation des Methylfurols mit Phloroglucin [5]. — Das durch Einwirkung von 12 proc. Salzsäure auf Rhamnose dargestellte Methylfurol wurde mit reinem Phloroglucin derart condensirt, dafs eine $^1/_{10}$-Normallösung des ersteren mit $^1/_{20}$-Normallösung des Phenols bei Gegenwart von so viel Salzsäure vermischt wurde, dafs das Gemisch immer 12 proc. Säure enthielt. Es wurde immer Phloroglucin im Ueberschufs angewandt und die Condensationsproducte verhielten sich immer ungefähr zum Aldehyd im Gewichte wie 1,9 : 1. Genaueres darüber enthalten die Tabellen des Originals. Auch dieses Condensationsproduct hat, wie dasjenige des Furols, die Eigenschaft, beim Trocknen an der Luft sich etwas zu oxydiren und sein Gewicht dadurch zu erhöhen. Diresorcin liefert mit Methylfurol nur sehr schwer ein Condensationsproduct. Das Methylfurolphloroglucid ist von braunrother Farbe, so lange es noch salzsäurehaltig ist, sonst ist es

---

[1] Ber. 30, 2302—2303. — [2] Vorstehendes Referat. — [3] Ann. Chem. 239, 349; 258, 278. — [4] Chemikerzeit. 21, 2—3. — [5] Ber. 30, 1195—1200.

ockergelb. Es scheint mit Salzsäure in irgend einer Weise sich zu binden, da der Farbenumschlag ein auffallender ist. Es ist im Gegensatz zum Furolderivat in Alkohol, Alkalien und Carbonaten löslich, es befinden sich demnach wohl freie Hydroxyle im Molekül. Das Product konnte jedoch nicht krystallisirt erhalten werden, so daſs die angeführten Analysen ohne Belang sind. Ein Benzoylderivat, nach der Schotten-Baumann'schen Methode dargestellt, wurde erhalten. Es ist graugelb und in Alkohol und Alkalien unlöslich. *Ldt.*

Thiophengruppe.

Alexander Nahke. Ueber Dithienylphenylmethan und einige Nitro- und Amidoderivate, sowie ihre Sulfonsäuren [1]. — Die Arbeit ist eine Ergänzung zu einer früheren Mittheilung [2] über Dithienylphenylmethan und dessen Nitroderivate. Dithienylmethantrisulfonsäure, $CH(C_6H_4.SO_3H)(C_4H_2S.SO_3H)$, wurde bei der Einwirkung von rauchender Schwefelsäure auf Dithienylphenylmethan erhalten und in Form ihrer Ba- und Ca-Salze ($+ 8H_2O$) isolirt. In analoger Weise wurden die Salze der drei Nitrophenyldithienylmethantrisulfosäuren dargestellt. Durch Reduction der Nitrophenyldithienylmethane mit Zinn und Salzsäure bezw. Zinkstaub und Essigsäure in alkoholischer Lösung wurden die entsprechenden Amidophenyldithienylmethane, $CH(C_6H_4.NH_2)(C_4H_3S)_2$, dargestellt; die Metaverbindung schmilzt bei 73 bis 74°, die Orthoverbindung bei 59 bis 60° und die Paraverbindung bei 84 bis 85°; mit rauchender Schwefelsäure geben sie die entsprechenden Amidophenyldithienylmethantrisulfosäuren. *Wy.*

A. Nahke. Ueber die Condensation von Jodthiophen mit Benzaldehyd, sowie von Thiophen mit einigen Aldehyden [3]. — In ähnlicher Weise wie Dithienylphenylmethan wurde Dijodthienylphenylmethan, $(C_4H_2JS)_2(C_6H_5)CH$, durch Condensation von Jodthiophen und Benzaldehyd in Chloroformlösung mittelst Phosphorpentoxyd erhalten; es krystallisirt aus Aether in Nadeln vom Schmelzp. 89°. Ebenso entsteht Trithienylmethan, $(C_4H_3S)_3CH$, Schmelzp. 49 bis 50°, aus Thiophen und Thiophenaldehyd; Dithienyltolylmethan, $(C_4H_3S)_2(C_6H_4.CH_3)CH$, Oel, Siedep. 210 bis 220° (bei 20 mm Druck), aus m-Toluylaldehyd und Thiophen. Ferner wurden dargestellt durch Condensation von Thiophen mit Paraldehyd, mit Propionaldehyd und mit Oenanthol: Dithienyl-

[1]) Ber. 30, 2033—2037. — [2]) JB. f. 1896, S. 1687. — [3]) Ber. 30, 2037—2039.

äthan, $(C_4H_3S)_2CH.CH_3$, Siedep. 270 bis 280°, Dithienylpropan, $(C_4H_3S)_2CH.C_2H_5$, Siedepunkt gegen 290°, und Dithienylheptan, $(C_4H_3S)_2CH.C_6H_{13}$, Siedep. 200 bis 203°. *Wy.*

A. Nahke. Ueber α-Dithienyläthylmethylketon oder Acetyl-α-dithienyläthan, $CH_3CO.C(C_4H_3S)_2.CH_3$ [1]). — Das Acetyldithienyläthan entsteht durch Condensation von Thiophen und Diacetyl mittelst Phosphorpentoxyd in Chloroform; es siedet bei 315 bis 320° und bildet mit Phenylhydrazin ein öliges Hydrazon. *Wy.*

A. Nahke. Ueber Dithienyläthan und Dithienyläthylene, sowie die Condensation von Thiophen mit Benzotrichlorid durch Aluminiumchlorid [2]). — Wie mit Paraldehyd erhält man das Dithienyläthan auch mit Acetal und Thiophen. Monochloracetal giebt Dithienylmonochloräthan, $(C_4H_3S)_2CH.CH_2Cl$, Oel, Siedep. 180 bis 181° bei 22 mm Druck. Bei der Destillation unter gewöhnlichem Druck geht letzteres unter HCl-Abspaltung in symmetrisches Dithienyläthylen oder Thiophenstilben, $C_4H_3S.CH:CH.C_4H_3S$, über, welches aus Petroläther in gelblichen Nadeln vom Schmelzp. 125° krystallisirt und mit Brom in ätherischer Lösung ein Dibromid liefert. Dithienylmonobromäthan, $(C_4H_3S)_2CH.CH_2Br$, aus Monobromacetal und Thiophen, siedet unter 30 mm Druck bei 200 bis 210° unter theilweiser Zersetzung. Dithienyldichloräthan, $(C_4H_3S)_2CH.CHCl_2$, aus Thiophen und Dichloracetal, schmilzt bei 32° und siedet unter 18 mm Druck bei 190 bis 195°; beim Erwärmen in alkoholischer Kalilauge geht es in Dithienylmonochloräthylen, $(C_4H_3S)_2CH:CHCl$, über. Bei der Condensation von Benzotrichlorid und Thiophen mittelst Aluminiumchlorid wurde statt des erwarteten Trithienylmethans nur Dithienylphenylmethan erhalten. *Wy.*

Gust. Komppa. Ueber Thionaphten oder Benzthionaphten [3]). — Der Verfasser gewinnt das Thionaphten im Verfolg seiner Cumaronsynthese nach der Gleichung:

$$C_6H_4\begin{cases}CH:CHCl\\SH\end{cases} + KOH = C_6H_4\begin{cases}CH\\ \| \\ CH\\ S\end{cases} + KCl + H_2O.$$

Das zu dieser Synthese erforderliche Thiophenol wird nach der Leuckardt'schen Synthese aus o-Amido-ω-chlorstyrol erhalten. Das Thionaphten krystallisirt in Blättchen, die bei 30° schmelzen und bei 220 bis 221° sieden. Das Pikrat schmilzt bei 148,8 bis

[1]) Ber. 30, 2040. — [2]) Daselbst, S. 2041—2043. — [3]) Acta societatis scientiarum fennicae 23, 1—14; Ref.: Chem. Centr. 68, II, 270.

149°; Brom wird nicht addirt, durch Bromwasser entsteht ein Disubstitutionsproduct, das Dibromthionaphten:

$$C_6H_4\left\langle\begin{array}{l} C\,Br \\ \| \\ C\,Br \end{array}\right. \text{ (S) } (?);$$

Schmelzp. 55,3°. Neben dem Dibromid entsteht zuweilen Tribromthionaphten, $C_8H_3Br_3S$, Schmelzp. 123°. Mit Jod oder gelbem Quecksilberoxyd wird eine geringe Menge bei 135° schmelzender, gelber Nadeln erhalten. Die Nitrirung gelingt nur schwer; in Eisessig erhält man ein Mononitrothionaphten, $C_8H_5(NO_2)S$, Schmelzp. 77°. *Bru.*

Pyrrolgruppe.

Robert Schiff und C. Bertini. Synthese substituirter Bihydrobiketopyrrolcarbonsäureester mittelst Oxalessigester und Aldehydoaminbasen [1]). — Molekulare Mengen Acetessigester und Benzalanilin vereinigen sich bei Wasserbadtemperatur zu einem bei 103 bis 104° schmelzenden Additionsproducte:

$$\begin{array}{c} C_6H_5CHNHC_6H_5 \\ \cdot \\ CH_3COCHCOOC_2H_5 \end{array}$$

Erwärmt man molekulare Mengen Oxalessigester und Benzalanilin mit einander, so entwickeln sich Alkoholdämpfe und man erhält ein bei 171° schmelzendes Condensationsproduct, welches jedenfalls aus dem intermediär entstehenden Additionsproducte der Componenten durch Abspaltung von Alkohol gebildet wird:

$$\begin{array}{ll} OC_2H_5\;H & NC_6H_5 \\ \cdot & \cdot \\ CO & CHC_6H_5 \\ \cdot & \cdot \\ CO & \!\!\!—CHCOOC_2H_5 \end{array} \longrightarrow \begin{array}{ccc} & NC_6H_5 & \\ CO & & CHC_6H_5 \\ \cdot & & \cdot \\ CO & — & CHCOOC_2H_5. \end{array}$$

Der Körper ist demnach als Biketobiphenylbihydropyrrolcarbonsäureester zu bezeichnen; er entspricht dem von Wislicenus aus Oxalessigester und Benzaldehyd gewonnenen Ketophenylparaconsäureester [2]). Das Pyrrolderivat bildet ein in Alkohol unlösliches Mononatriumsalz, mit Hydroxylamin in wässeriger Lösung ein bei 224° schmelzendes Oxim; bei Ausschlufs von Wasser, in Alkohol entsteht dagegen ein Oxim vom Schmelzp. 110°. — Die beschriebene Reaction läfst sich ausführen durch Erwärmen eines

[1]) Ber. 30, 601—604. — [2]) Ber. 26, 2144.

Gemisches von Benzaldehyd, Anilin und Oxalessigester und kann auch ausgedehnt werden auf andere aromatische Aldehyde und Amine. So wurden aus Oxalessigester die entsprechenden Condensationsproducte dargestellt: 1. mit Benzaldehyd und p-Toluidin, Schmelzp. 152 bis 153°; 2. mit m-Nitrobenzaldehyd und Anilin, Schmelzp. 208 bis 209°; 3. mit Benzaldehyd und m-Nitranilin, Schmelzp. 199 bis 200°; 4. mit Benzaldehyd und β-Naphtylamin, Schmelzp. 142 bis 143°, 5. mit Benzaldehyd und Amidoazobenzol, Schmelzp. 215°; 6. mit Benzaldehyd und m-Amidobenzoësäure, Schmelzp. 230°. *Wy.*

C. U. Zanetti und A. Cimatti. Ueber die Einwirkung von Zinkstaub und Essigsäure auf das $\alpha\alpha'$-Dimethylpyrrol[1]). — Verfasser haben bei der Reduction des $\alpha\alpha'$-Dimethylpyrrols mit Zinkstaub und Essigsäure eine bei 74 bis 75° schmelzende Base von der Formel $C_{12}H_{17}N$ erhalten, deren Eigenschaften an die Dihydropyridine erinnern; das Chlorhydrat der Base schmilzt bei 242 bis 244°, das Chloroplatinat bei 241 bis 242°. *Wy.*

G. Ciamician und A. Piccinini[2]) veröffentlichen „*Ueber das n-Methylpyrrolidin*“ eine kurze Mittheilung, durch welche diese zu mehreren Alkaloiden in naher Beziehung stehende Base schärfer charakterisirt wird. Aus dem n-Methylpyrrol in der früher beschriebenen Weise — durch successive Reduction mit Zinkstaub und mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor — dargestellt, siedet die Base bei 81 bis 83°; das in federartig gruppirten Nadeln krystallisirende Aurat zeigt den Schmelzp. 218 bis 219°, das Pikrat 218°. *Dd.*

Pyrazol-, Indazol- und Imidazolgruppe.

Georg Cohn. Tabellarische Uebersicht der Pyrazolderivate[3]). — Das Gebiet der Pyrazolderivate ist, kaum erschlossen, in so aufsergewöhnlichem Mafse bearbeitet und gefördert worden — wobei nicht nur das rein wissenschaftliche Interesse, sondern auch die Aussicht, ähnlich werthvolle Körper, wie das Antipyrin aufzufinden, die treibende Ursache gewesen sind —, dafs sich gegenwärtig bereits das Erscheinen einer Monographie rechtfertigt. Verfasser hat es unternommen, das Thatsachenmaterial auf dem genannten Gebiete zusammenzutragen und hat alle analysirten

[1]) Ber. 30, 1588–1590. — [2]) Daselbst, S. 1789—1791. — [3]) Verlag von Friedr. Vieweg u. Sohn, Braunschweig 1897, 443 S., gr. 8.

Verbindungen mit Ausnahme der Fischer'schen Indazole und Isindazole aufgenommen, welche sich von dem Kern

```
      C
  C<     >C
    N—N
```

ableiten. Die Literatur, darunter auch die der in- und ausländischen Patente, ist bis zum October 1896 berücksichtigt, und der gesammte Stoff in Tabellen angeordnet, da diese Form dem Verfasser für eine knappe und zugleich übersichtliche Beschreibung der grofsen Zahl der hierher gehörigen Verbindungen am zweckmäfsigsten erschien. Hinsichtlich der Nomenclatur, sowie der Bezifferung der Kernatome ist Verfasser den von Knorr entwickelten Anschauungen gefolgt. Den sauerstofffreien Pyrazolkernen wird im Allgemeinen die Formel

```
        4
 3      CH       5
 CH<          >CH,
    N — NH
    2    1
```

den sauerstoffhaltigen Kernen, darunter den Pyrazolonen, die Formel

```
        4
 3      CH2      5
 CH<          >CO
    N — NH
    2    1
```

zu Grunde gelegt. Die Knorr'sche Oscillationsformel für die Pyrazole, sowie die tautomeren Imin- und Phenolformeln für die Pyrazolone sind bei den in Betracht kommenden Verbindungen berücksichtigt worden. Innerhalb der einzelnen Capitel sind die Abkömmlinge nach steigendem Molekulargewichte der Substituenten geordnet; vielleicht wäre es zweckmäfsiger gewesen, wenn hier der Anordnung im Beilstein gefolgt worden wäre. Von jeder Substanz werden die Formel, Schmelz-, Siede- und Zersetzungstemperatur, die Entstehungsweisen und Darstellungsmethoden, die Eigenschaften sowie Reactionen angegeben und schliefslich die einschlägige Literatur angefügt. Es werden abgehandelt die *Pyrazole*, *Pyrazoline* (Dihydropyrazole), *Pyrazolidine* (Tetrahydropyrazole), dann folgen die *Pyrazolone*, welche den bei weitem gröfsten Umfang in Anspruch nehmen, die *Pyrazolidone*, die *3-* oder *Isopyrazolidone*, die *Ketopyrazolone* und schliefslich die *3-5Pyrazolidone*. Das Buch wird nicht nur den wissenschaftlich arbeitenden, sondern auch den in der Technik thätigen Chemikern unzweifelhaft von Nutzen sein. Druck und Ausstattung des Werkes verdienen volle Anerkennung. *Kp.*

L. Claisen. Beiträge zur Kenntnifs der Pyrazolreihe[1]). (Nach Versuchen von C. Niegemann und F. Thomas.) — Die von Claisen[2]) beschriebenen Oxymethylenderivate, deren Zahl gegenwärtig durch *Oxymethylenmalonsäureäther*, farbloses, in Alkalicarbonaten leicht lösliches Liquidum vom Siedep. 218°, vervollständigt wird, lassen sich, wie von Claisen und Haase[3]) am Aethoxymethylenmalonsäureäther früher gezeigt wurde, mit Phenylhydrazin zu Phenylpyrazolderivaten condensiren. Diese Reaction wurde jetzt auf Veranlassung des Verfassers durch Niegemann und Thomas auf Acetessigäther- und Acetylacetonderivate in der Absicht erweitert, die Frage nach der Constitution der betreffenden Aethoxymethylen- und Oxymethylenkörper dem Abschlufs näher zu bringen, gleichzeitig aber die 1-Phenylpyrazol-4-5-dicarbonsäure näher kennen zu lernen, weil begründete Zweifel an der Richtigkeit der Constitutionsfassung der so bis jetzt bezeichneten Dicarbonsäure vorhanden waren. Ziemlich sicher hat sich auch herausgestellt, dafs die betreffs der 4-5- und 3-4-Dicarbonsäure gemachte Annahme nicht richtig ist, dafs man vielmehr die Stellungsbezeichnung bei diesen Säuren umzukehren hat. — Aus Phenylhydrazin- und Oxymethylenacetessigäther resp. seiner Aethoxyverbindung entstehendes Phenylhydrazid, $(C_6H_8O_3)=CH-NH-NH-C_6H_5$, bezw. Phenylhydrazon, $(C_6H_9O_3).CH:N.NH.C_6H_5$, giebt unter Wasserabgabe einen Phenylmethylpyrazolcarbonsäureäther, dessen Constitution:

$C_2H_5.O.CO\cdot$┌──┐
$CH_3\cdot$ _/ N
$N.C_6H_5$

wie folgt gestützt wurde: Die dem Ester entsprechende Säure zerfällt durch Destillation in Kohlensäure und das genau charakterisirte 1-Phenyl-5-methylpyrazol. Aus der Methylcarbonsäure durch Oxydation resultirende Dicarbonsäure geht beim Erhitzen in 1-Phenylpyrazol-4-carbonsäure, Schmelzp. 220°, über — die Dicarbonsäure hat demnach die Formel $(1)C_6H_5.(C_3HN_2)(5)CO OH(4)COOH$ und die ursprüngliche Methylmonocarbonsäure, Schmelzp. 167 bis 168°, $(1)C_6H_5(C_3HN_2)(5)CH_3(4)COOH$. Mit der letzteren Substanz fast gleich schmelzende (165 bis 166°) Ach's Säure[4]) erwies sich durch das isomere Pyridazonderivat verunreinigt; nach Ueberführung in den Methyläther und Waschen desselben mit Natronlauge, wobei das Pyridazon in Lösung ging,

1) Ann. Chem. 295, 301—324. — 2) JB. f. 1893, S. 730. — 3) Ber. 28, 35. — 4) JB. f. 1889, S. 1809.

schmolz die regenerirte 1-Phenyl-3-methylpyrazol-5-carbonsäure bei 189 bis 190°. — Der Schmelzp. 216° der vom Verfasser ausführlich untersuchten 1-Phenylpyrazol-4-5-dicarbonsäure stimmt nicht mit den Angaben von Balbiano und Severini[1]) überein, eine Wiederholung der Versuche jener Chemiker wäre nach Ansicht des Verfassers angezeigt. — Experimenteller Theil. I. Phenylhydrazin und Oxymethylenacetessigäther, unverdünnt und ohne Abkühlung zusammengemischt, reagiren unter Aufkochen und Wasserabscheidung unter Bildung des Pyrazolderivates. Das intermediäre Reactionsproduct, $C_{13}H_{16}N_2O_3$, *Phenylhydrazid* (bezw. -hydrazon) wird zweckmäfsig aus 20 g mit dem doppelten Volumen Aethers verdünntem Aethoxymethylenacetessigäther und 11,5 g Phenylhydrazin bei — 10° dargestellt. Nadeln, Schmelzp. 87 bis 88°, leicht löslich in Alkohol und Chloroform, schwerer in Aether, sehr schwer in Ligroin. Durch Erhitzen über den Schmelzpunkt, paarmonatliches Liegen im Exsiccator, durch Salzsäure und andere geht der Körper unter Wasserabscheidung in den *4-Phenyl-5-methylpyrazol-4-carbonsäureäther* über, welcher aus Ligroin in tafelförmigen oder dick prismatischen Krystallen vom Schmelzp. 55 bis 56° sich ausscheidet. Löst man den Aether in dem zwei- bis dreifachen Volumen Alkohol, versetzt mit der doppelt berechneten Menge in wenig Wasser gelösten Kalihydrates und erhitzt man so lange auf dem Wasserbade, bis eine entnommene Probe sich ohne Oeltrübung mit Wasser mischt, dampft den Alkohol ab, nimmt den Rückstand mit Wasser auf und säuert mit Salzsäure an, so erhält man nach zweistündigem Stehenlassen eine Abscheidung, welche, durch Auswaschen mit Wasser von Chlorkalium befreit, die reine *1-Phenyl-5-methylpyrazol-4-carbonsäure* darstellt. Sie krystallisirt aus siedendem Wasser in Prismen oder Blättchen vom Schmelzp. 167 bis 168°; sie ist löslich in kaltem Alkohol, in Chloroform, Aether und Schwefelkohlenstoff, kaum löslich in Ligroin und kaltem Wasser. *Silbersalz*, $C_{11}H_9N_2O_2Ag$, ist weifs, pulverig, in kaltem Wasser kaum löslich. *Calciumsalz*, $(C_{11}H_9N_2O_2)_2Ca + 2H_2O$, Blättchen. *Methyläther*, $(C_{11}H_9N_2O_2).CH_3$, dargestellt durch Sättigen der methylalkoholischen Lösung der Säure mit Chlorwasserstoff, Prismen, Schmelzp. 71°. Die freie Säure liefert bei der trockenen Destillation das früher beschriebene[2]) Phenylmethylpyrazol, Siedep. 260 bis 261° (753 mm), spec. Gew. 1,085 (bei 15°). Zur Ueberführung in die Dicarbonsäure löst man je

[1]) Sulla relazioni di Pirrazolo, Pirrolo e Piridina, Roma 1894, S. 61—69 u. 124; Gazz. chim. ital. 23, I, 357. — [2]) Ann. Chem. 278, 267 u. 290.

30 g Methylcarbonsäure in 300 ccm Wasser unter Zusatz von 6,5 g Natronhydrat, erhitzt unter Rückflufs zum Sieden und versetzt allmählich mit 60 g $KMnO_4$ in 600 ccm Wasser. Nach beendeter Oxydation versetzt man die stark eingedampften Filtrate mit überschüssiger verdünnter Schwefelsäure, erwärmt einige Zeit im Wasserbade, um die Zersetzung der sauren Alkalisalze der Dicarbonsäure zu beschleunigen, und krystallisirt schliefslich die ausgeschiedene Säure mehrmals aus siedendem Wasser. *1-Phenylpyrazol-4-5-dicarbonsäure* bildet Prismen oder Tafeln vom Schmelzp. 215 bis 216°. Sie wird von Alkohol leicht, von Chloroform und Aether nur spärlich gelöst; sie zeigt die Fluoresceïnreaction. Ihr *Silbersalz*, $C_{11}H_6N_2O_4Ag_2$, ist weifs und pulverig; *Dimethyläther*, $C_6H_5.(C_3HN_2)(COOCH_3)_2$, krystallisirt aus heifsem Holzgeist in seideglänzenden Nadeln, Schmelzp. 75 bis 76°. Er geht durch 24 stündiges Stehenlassen mit methylalkoholischer Ammoniaklösung in das *Amid*:

$$C_6H_5.(C_3HN_2)<{COOCH_3 \atop CONH_2},$$

Tafeln, Schmelzp. 186°, durch längeres Erhitzen im Rohre auf 100° mit ebensolcher Lösung in das *Diamid*:

$$C_6H_5.(C_3HN_2)<{CONH_2 \atop CONH_2},$$

Nadeln, Schmelzp. 253 bis 255°, über. Durch mehrstündiges Kochen des Dimethyläthers mit überschüssigem Anilin entsteht das *Dianilid*:

$$C_6H_5.(C_3HN_2)<{CO.NH.C_6H_5 \atop CO.NH.C_6H_5},$$

Blättchen, Schmelzp. 205 bis 206°. In Alkohol und Essigäther leicht, schwer löslich in Aether und Ligroin. — Durch rasches Destilliren der Dicarbonsäure oder ihres sauren Baryumsalzes entsteht glatt 1-Phenylpyrazol-4-carbonsäure vom Schmelzp. 221 bis 222°, was mit einer von Claisen und Roosen entwickelten Regel[1]) von der Festigkeit der Carbonsäuren des 1-Phenylpyrazols übereinstimmt. Die vollständige Spaltung der Dicarbonsäure in Kohlensäure und 1-Phenylpyrazol gelingt nur durch mehrstündiges Kochenlassen unter Rückflufs. — II. Phenylhydrazin und Oxymethylen- bezw. Aethoxymethylenacetylaceton reagiren in Aetherlösung und unter Eiskühlung ebenfalls unter Bildung von Pyrazolen. *1-Phenyl-5-methyl-4-acetylpyrazol* entsteht nach dem Schema:

---

[1]) JB. f. 1891, S. 1071; Ber. 24, 1893; Ann. Chem. 278, 273.

$$\begin{array}{ccc} CH_3{-}CO{-}C{=}CH.OH & & CH_3{-}CO{-}C{-}CH \\ CH_3{-}CO \quad NH_2 & = & CH_3{-}C \quad N \\ NH & & N \\ C_6H_5 & & C_6H_5 \end{array} + 2\,H_2O.$$

Es krystallisirt aus Ligroinlösung in Prismen und blätterigen Tafeln vom Schmelzp. 107 bis 108°, Siedep. 331 bis 333° (745 mm), die in Alkohol leicht, in Aether mäfsig, in Ligroin schwer löslich sind. Löslich in Salzsäure, unlöslich in Laugen. Einige Stunden im Rohr auf 100° mit gleicher Gewichtsmenge Jodmethyl erhitzt, liefert es in Prismen und Täfelchen krystallisirendes *Jodmethylat*, $C_{13}H_{15}N_2OJ$, vom Schmelzp. 166°. Durch Oxydation von 6 g Pyrazol in 250 g Wasser mit 9,5 g Permanganat in 10 proc. Lösung entsteht eine *Ketonsäure*, welche wie folgt isolirt wurde. Nach Entfernen von Braunstein wurde die trockene Salzmasse mit absolutem Alkohol erschöpft; das ungelöst Gebliebene wurde in wenig Wasser aufgenommen, mit verdünnter Schwefelsäure versetzt und der gebildete Niederschlag aus wenig Wasser umkrystallisirt. Die neue Ketonsäure:

$$(1)\,C_6H_5(C_3HN_2)<^{CO.COOH\,(4)}_{CH_3\,(5)},$$

krystallisirt in Nadeln, Schmelzp. 166°; ist leicht löslich in Alkohol, Aether und Chloroform, färbt sich violett beim Schütteln mit Benzol und englischer Schwefelsäure und liefert ein *Phenylhydrazon*, $(C_{12}H_{10}N_2O_2):N.NH.C_6H_5$, vom Schmelzp. 207 bis 208° in hellgelben Täfelchen; ihr *Silbersalz*, $C_{12}H_9N_2O_3Ag$, schiefst in Nadeln an. — Da die Oxydation mit Permanganat keine für die Feststellung der Constitution des Pyrazols verwendbare Carbonsäure ergab, wurde nach dem Vorgange von Claisen und Manasse[1]) ein anderer Weg eingeschlagen. Eine Auflösung von 6 g Pyrazol in 100 g Aether versetzt man mit 0,7 g Natrium, 3,5 g Amylnitrit und etwas Alkohol. Nachdem das Natrium verschwunden war, wurde mit Wasser ausgeschüttelt und in wässeriger Lösung durch Essigsäure das *Isonitrosoketon*:

$$(1)\,C_6H_5(C_3HN_2)<^{CO.CH:NOH\,(4)}_{CH_3\,(5)},$$

ausgefällt. Es krystallisirt aus Alkohol in Nadeln, Schmelzp. 192°. Durch mehrstündiges Erwärmen dieses Körpers mit 2 Mol. Normal-Natronlauge auf dem Wasserbade bildete sich Cyannatrium, und durch Salzsäure wurde in reinem Zustande die bei 167 bis

---

[1]) JB. f. 1893, S. 1536.

168° schmelzende 1-Phenyl-5-methylpyrazol-4-carbonsäure ausgeschieden. *v. N.*

Für die *Constitution der Säurederivate des 1-Phenyl-3-methyl-5-pyrazolons* ist eine Arbeit von F. Stolz[1]) von Bedeutung, durch welche die mehrfach umstrittene Constitution dieser Verbindungen endgültig festgelegt wird. Das gesammte Verhalten der durch Einwirkung von Acetylchlorid, Benzoylchlorid, Chlorkohlensäureester, Benzolsulfonchlorid u. s. w. auf das technische Pyrazolon entstehenden Producte spricht dafür, dafs diese den Säurerest nicht am Stickstoff (2), sondern am Sauerstoff (5) gebunden enthalten, also als Abkömmlinge der Phenolform des Pyrazolons:

```
            N C6H5
           /    \
          N      C—(O H)
          ‖      ‖
   CH3—C——CH
```

anzusprechen sind. Besonders beweisend für diese Auffassung ist die Ueberführung des Phenylbenzoylmethylpyrazolonjodmethylates, das durch Addition von Jodmethyl an das Nef'sche Phenylbenzoylmethylpyrazolon vom Schmelzp. 75° gewonnen wird, in Antipyrin beim Erhitzen der Verbindung mit Alkali:

```
           N—C6H5                                    N—C6H5
          /    \                                    /    \
I.      >N      C—(OCOC6H5) + JCH3 =       J  >N      C—(OCOC6H5)
         ‖      ‖                          CH3   ‖      ‖
   CH3—C——CH                              CH3—C——CH

           N—C6H5                                    N—C6H5
          /    \                                    /    \
II.  J  >N      C—(OCOC6H5) + NaOH =       CH3—N      CO
    CH3  ‖      ‖                                |      |
   CH3—C——CH                              CH3—C══CH
                                           + HJ + C6H5COONa.
```

Es tritt diese Reaction vollkommen in Analogie zu der früher eingehend untersuchten Umwandlung der Alkoxypyrazoljodmethylate (der sogenannten „Antipyrinpseudojodalkylate") in Antipyrine. In Einklang hiermit steht ferner die Indifferenz der Säureabkömmlinge des Pyrazolons gegen Eisenchlorid und salpetrige Säure, die mit den am Stickstoff (2) substituirten Pyrazolonen charakteristische Reactionen geben. Synthetische Reactionen zur Gewinnung der noch unbekannten 2-Säurederivate des Pyrazolons, ausgehend von Formyl-, Acetyl- und Benzoylphenylhydrazin, führten bisher nicht zum Ziel. — Das 1-Phenyl-2-benzyl-3-methyl-5-pyrazolon gewann Stolz durch Erhitzen von technischem Pyrazolon

[1]) J. pr. Chem. [2] 55, 145—171.

mit Benzylchlorid auf 120°; es zeigt alle Charaktere des Antipyrins und schmilzt bei 119°, während das bisher als 2-Benzylderivat angesprochene, in wässerig-alkalischer Lösung aus Benzylchlorid und Pyrazolon entstehende Product bei 146 bis 147°[1]) schmilzt und als 1-Phenyl-3-methyl-4-benzyl-5-pyrazolon zu registriren ist. Auch die Essigsäurederivate des Pyrazolons sind zum Theil im Gegensatz zu früheren Literaturangaben in folgender Weise zu formuliren: die 1-Phenyl-3-methyl-5-pyrazolon-2-essigsäure schmilzt unter Aufschäumen von 205 bis 207°, der Aethylester bei 118°, beide Verbindungen werden in wässeriger Lösung durch Nitrit grün gefärbt; die 1-Phenyl-3-methylpyrazol-5-oxyessigsäure, aus Pyrazolonnatrium und Chloressigester in alkoholischer Lösung dargestellt, schmilzt bei 158°, der Aethylester bei 47°. Das 1-Phenyl-3-4-dimethyl-4-äthoxypyrazol liefert mit Bromessigester beim Erhitzen die 1-Phenyl-3-4-dimethyl-5-pyrazolon-2-essigsäure, krystallwasserhaltige Blättchen oder Prismen vom Schmelzp. 215°. Diese Säure bildet sich auch bei der Einwirkung von chloressigsaurem Natrium auf eine alkalische Lösung von Phenyldimethylpyrazolon, wobei gleichzeitig die isomere 1-Phenyl-3-4-dimethyl-5-pyrazolon-4-essigsäure entsteht, die in Aether viel leichter löslich ist und bei 103° schmilzt. Die Einwirkung von Chloressigester auf eine alkoholisch-alkalische Lösung des Phenyldimethylpyrazolons endlich führt zum dritten Isomeren, der 1-Phenyl-3-4-dimethylpyrazol-5-oxyessigsäure vom Schmelzp. 141°. *Dd.*

Gegenstand einer Patentanmeldung[2]) der Farbwerke Höchst ist die Darstellung eines isomeren Amidoantipyrins, des 1-p-Amidophenyl-2-3-dimethyl-5-pyrazolons. Die Condensation von Acetessigester mit p-Acetamidophenylhydrazin führt zum Acetamidophenylmethylpyrazolon (Schmelzp. 197°), das durch Kochen mit Essigsäureanhydrid in das p-Acetamidophenylmethylacetoxypyrazol (Schmelzp. 160 bis 161°) verwandelt wird. Letzteres liefert bei der Aethylirung und der darauf folgenden Behandlung mit Alkali die Acetylverbindung des p-Amidoantipyrins, aus der beim Verseifen mit Mineralsäuren die Base in Freiheit gesetzt wird. Sie schmilzt bei 210° und ist in Wasser, Alkohol und Chloroform leicht löslich. *Dd.*

Kippenberger. Zur chemischen Werthbestimmung des Antipyrins[3]). — Zur Bestimmung des Antipyrins in saurem oder säurefreiem Wasser benutzt Verfasser die Eigenschaft des Antipyrins,

---

[1]) Siehe W. Giese, Inauguraldissertation, Jena 1897. — [2]) Patenbl. 18, Nr. 92990. — [3]) Zeitschr. anal. Chem. 35, 659—677.

durch Jod-Jodkalium aus seiner Lösung gefällt zu werden. Der Niederschlag ist jodwasserstoffsaures Antipyrinsuperjodid, $C_{11}H_{12}N_2O.HJ.J_2$, eine braune, theerige Masse, fast unlöslich in Wasser, dagegen in Alkohol, Chloroform und besonders Aceton leicht löslich. Jodwasserstoffsäure und Jodsalze erhöhen die Löslichkeit. Phenacetin, Sulfonal, Anilinsalze, Acetanilid geben bei Gegenwart freier Mineralsäure keine dauernden Niederschläge, die aus Anilinsalzen entstehende jodwasserstoffsaure Superjodidverbindung löst sich in Folge von Hydrolyse beim Umschütteln wieder. Zur Ausführung wird die möglichst concentrirte Antipyrinlösung mit $^1/_{20}$-Normal-Jodlösung versetzt, die auf 100 ccm 4 ccm einer Jodwasserstoffsäure von $d = 1,7$ enthält. Man verwendet keinen grofsen Ueberschufs und schüttelt, bis der Niederschlag an den Wänden haftet. Dann filtrirt man durch Asbest in eine Bürette und titrirt den Jodüberschufs mit Thiosulfat. Man kann bei sehr genauen Bestimmungen die Jodlösung auch gegen Antipyrin stellen. Die Reaction vollzieht sich dabei nach der Gleichung: $C_{18}H_{12}N_2OHJ + J_2 = 5C_{11}H_{12}N_2O.H.J.J_2$. Salipyrin und Tolypyrin können ebenso bestimmt werden. *Mr.*

G. Patein. Constitution des combinaisons de l'antipyrine avec les phénols [1]. — Um sich über die Constitution der früher theils vom Verfasser selbst, theils unter Mitwirkung von Dufau dargestellten Verbindungen des Antipyrins mit Phenolen zu orientiren, untersuchte er das Verhalten des Monomethylphenylpyrazolons gegenüber β-Naphtol, Resorcin, Hydrochinon und Salicylsäure. Da in allen diesen Fällen keine chemische Vereinigung stattfand, wird geschlossen, dafs im Antipyrinmolekül das 2-N-Atom die Phenole bindet. Die Existenz der Verbindungen der Phenole mit Antipyrin spricht nach Ansicht des Verfassers gegen die E. v. Meyer'sche [2]) betaïnartige Formel jener Base. *v. N.*

Auf das aus Antipyrin und Formaldehyd entstehende Methylenbisantipyrin, dessen Constitution gegenüber gegentheiligen Angaben im letzten Jahre mehrfach discutirt wurde, kommt G. Patein [3]) nochmals zurück, ohne über diese und analoge Aldehydverbindungen des Antipyrins etwas wesentlich Neues mitzutheilen. *Dd.*

C. Schuyten. Sur les dérivés mercuriques halogénés de l'antipyrine [4]). — Verfasser beschreibt die Bildung und Eigenschaften einiger Quecksilberhaloidverbindungen des Antipyrins.

---

[1]) Compt. rend. 124, 233—235. — [2]) J. pr. Chem. [N. F.] 54, 177. — [3]) Compt. rend. 125, 956—959; vgl. auch Inauguraldissertation von W. Krey, Jena 1891. — [4]) Belg. Acad. Bull. 33, 821—842.

Die Verbindung $C_{11}H_{12}N_2O.HgCl_2$ hat Verfasser bereits früher beschrieben und ergänzt seine Beobachtungen über das Verhalten dieses Körpers gegenüber von Quecksilberreagentien. Gute Krystalle der Verbindung konnten nur aus wässeriger Lösung in Form kleiner Nadeln erhalten werden. Aus Benzol, Toluol, Schwefelkohlenstoff erhält man nur amorphe Massen. Während Quecksilberchlorid Lackmus röthet, ist die Lösung des Antipyrinderivates neutral. Das Verhalten gegen Reagentien entspricht im Wesentlichen dem der einfachsten Quecksilbersalze, nur gehen die Reactionen langsamer vor sich. Durch Vermischen der kalten alkoholischen Lösungen von Mercuribromid und Antipyrin erhält man einen rein weifsen Niederschlag der Verbindung $C_{11}H_{12}N_2O.HgBr_2$. Diese schmilzt bei 103° und verkohlt bei höherer Temperatur unter Ausstofsung von Dämpfen von $HgBr_2$. Gute Krystalle konnten nicht erhalten werden. Eine analoge Quecksilberjodidverbindung konnte nicht erhalten werden, wohl aber das Cyanid in schönen monoklinen Prismen durch Eindampfen der wässerigen Lösungen beider Componenten. Der Schmelzpunkt liegt sehr hoch, bei 224°. In Bezug auf die Constitution dieser Verbindungen ist der Verfasser der Meinung, dafs durch die Addition von Antipyrin an das Quecksilberhalogenid die Atomverbindungen desselben gelockert werden und so das Quecksilber in diesen Verbindungen einen „intermediären Sättigungszustand" erreicht hat. *Mr.*

C. Schuyten[1]) beschrieb einige von ihm dargestellte *Antipyrin-Metalldoppelsalze der Salicylsäure.* Er erhielt das *Antipyrin-Eisendoppelsalz der Salicylsäure (Ferrisalipyrin),* $(C_{11}H_{12}N_2O)_3.[(C_6H_4OHCOO)_3Fe]_2$, durch Behandeln einer mit Antipyrin vermischten Lösung von salicylsaurem Natrium mit einer Eisensalzlösung in Gestalt eines gelbbraunen Niederschlages, welcher gegen 67° sich zu schwärzen beginnt und zwischen 70 und 73° (nicht corr.) schmilzt. Das Salz löst sich in Wasser und Alkohol mit violetter, in Chloroform, Benzol, Toluol und Schwefelkohlenstoff mit gelber Farbe. Die wässerige Lösung des Salzes besitzt schwach saure Reaction, sie reagirt in folgender Weise: Kaliumferrocyanür giebt eine grüne Färbung, Kaliumferricyanür eine braune Färbung, Silbernitrat eine weifsliche Trübung, Bromwasser eine weifse Trübung und eine schön purpurrothe Färbung der Flüssigkeit. Das durch Behandeln des Gemisches der wässerigen Lösungen von Antipyrin (2 Mol.) und salicylsaurem Natrium (1 Mol.)

---

[1]) Belg. Acad. Bull. [3] 34, 933.

mit einer Lösung von Nickelsulfat (1 Mol.) gewonnene *Antipyrin-Nickeldoppelsalz der Salicylsäure*, $(C_{11}H_{12}N_2O)_2(C_6H_4OHCOO)_2Ni \cdot 2H_2O$, bildet eine grünweifsliche, bei 120° (nicht corr.) schmelzende, in Chloroform, Wasser, Alkohol, Benzol, Toluol und Schwefelkohlenstoff lösliche, in Aether fast nicht lösliche Masse. Aus Wasser und Chloroform krystallisirt das Salz in mikroskopischen, kleinen, weifsen, undurchsichtigen Nädelchen. Die wässerige Lösung des Salzes reagirt schwach sauer und zeigt folgende Reactionen: Kaliumferrocyanür giebt einen grünlichweifsen Niederschlag, Kaliumferricyanür eine goldgelbe Trübung, Cyankalium einen grünlichen Niederschlag, Silbernitrat und Salzsäure keine Niederschläge, Natriumhypobromid einen schwarzen Niederschlag von Nickelhydrat, Ammoniak eine blaue Färbung, Bromwasser einen weifsen, milchigen Niederschlag. Das auf analoge Weise dargestellte *Antipyrin-Kobaltdoppelsalz der Salicylsäure*, $(C_{11}H_{12}N_2O)_2 \cdot (C_6H_4OHCOO)_2Co \cdot 2H_2O$, bildet eine rosarothe, bei 106° (nicht corr.) schmelzende, in Wasser, Alkohol, Schwefelkohlenstoff, Chloroform, Benzol und Toluol lösliche, in Aether sehr wenig lösliche Masse. Das wasserfreie Salz hat blaue Farbe. Die wässerige Lösung des Salzes reagirt schwach sauer, sie zeigt folgende Reactionen: Ammoniak giebt eine gelbliche Trübung, Natriumhypobromid einen braunen, flockigen Niederschlag, Natriumferrocyanür eine grüne Trübung, Natriumferricyanür einen braunrothen Niederschlag, Cyankalium einen gelblichweifsen Niederschlag, Silbernitrat und Salzsäure keine Fällung, Bromwasser einen weifsen Niederschlag. *Wt.*

Ueber die *Dinitrilphenylhydrazone und deren Umwandlungsproducte* veröffentlichte R. Walther[1]) Versuche, durch welche die Constitution des Diacetonitrilphenylhydrazons vom Schmelzp. 97° und seines beim Erhitzen mit Salzsäure resultirenden Umlagerungsproductes (Schmelzp. 116°) aufgeklärt wird. Letzteres ist als ein Pyrazolonabkömmling aufzufassen und zwar als 1-Phenyl-3-methyl-5-imidpyrazolon:

$$\begin{array}{l} \;\;\;\;\;\;\;\; N-N(C_6H_5)-C{=}NH \\ \;\;\;\;\;\;\;\; \| \qquad\qquad\qquad\;\; | \\ CH_3C\text{———————}CH_2 \end{array},$$

da es durch salpetrige Säure unter Ersatz der Imidgruppe durch Sauerstoff in das bekannte 1-Phenyl-3-methyl-4-isonitroso-5-pyrazolon vom Schmelzp. 155° verwandelt wird. Die Ueberführung des normalen Hydrazons:

---

[1]) J. pr. Chem. [N. F.] 55, 137—144.

$$\begin{array}{l} CH_3-C{=}N-NHC_6H_5 \\ \quad | \\ \quad CH_2-CN \end{array},$$

in den Pyrazolonabkömmling wird nicht nur durch Erhitzen mit Salzsäure, sondern auch durch gasförmige salpetrige Säure bewirkt. Es resultirt dabei die Isonitrosoverbindung des Phenylmethylimidopyrazolons, rothe Prismen vom Schmelzp. 195 bis 196°, in der ebenfalls die Imidogruppe beim Erhitzen mit Salzsäure leicht unter Ersatz durch Sauerstoff herausgespalten wird. *Dd.*

Farbwerke vorm. Meister, Lucius u. Brüning in Höchst a. M. Verfahren zur Darstellung eines Dimethylamidodimethylphenylpyrazolons. D. R.-P. Nr. 90959[1]). — 1-Phenyl-2-3-dimethyl-4-amido-5-pyrazolon, 4-Amidoantipyrin[2]) giebt beim Methyliren, z. B. mit Jodmethyl und Methylalkohol, obiges Dimethylderivat, $C_3N_2O(C_6H_5)(CH_3)_2[N(CH_3)_2]$, neben einer durch weitere Methylirung entstehenden Ammoniumbase, die durch ihre Schwerlöslichkeit in Benzol abgetrennt werden kann. Das Dimethylamidodimethylphenylpyrazolon schmilzt bei 108°, es ist im Unterschied zum Amidoantipyrin indifferent gegen salpetrige Säure und Benzaldehyd. *Schr.*

Dieselben. Verfahren zur Darstellung von Phenyldimethyldiäthylamido- und Phenyläthylmethyldimethylamidopyrazolon. D. R.-P. Nr. 91504, Zus. zu Nr. 90959[3]). — Durch Aethyliren des 1-Phenyl-2-3-dimethyl-4-amidopyrazolons erhält man das bei 95° schmelzende Diäthylderivat, $C_3N_2O(C_6H_5)(CH_3)_2[N(C_2H_5)_2]$. Aus 1-Phenyl-2-äthyl-3-methyl-4-amidopyrazolon wurde durch Methyliren das 1-Phenyl-2-äthyl-3-methyl-4-dimethylamidopyrazolon, $C_3N_2O(C_6H_5)(CH_3)(C_2H_5)[N(CH_3)_2]$, vom Schmelzp. 107° dargestellt; beide Körper besitzen ähnliche, wichtige therapeutische Eigenschaften wie das oben[4]) beschriebene Dimethylamidophenyldimethylpyrazolon. *Schr.*

Dieselben. Verfahren zur Darstellung von Homologen des 1-Phenyl-2-3-dimethyl-4-amidopyrazolons. D. R.-P. Nr. 91806 vom 31. Mai 1896[5]). — Die Homologen des 1-Phenyl-2-3-dimethylpyrazolons werden in Nitrosoderivate verwandelt und diese dann reducirt. Die so erhältlichen Homologen des 1-Phenyl-2-3-dimethyl-4-amidopyrazolons besitzen therapeutische Wirkung. *v. N.*

Dieselben. Verfahren zur Darstellung von 1-p-Tolyl-2-3-dimethyl-4-dialkylamidopyrazolon. D. R.-P. Nr. 92536 v. 19. Juni 1896 [II. Zusatz zu Nr. 90959; I. Zusatz Nr. 91504][6]). — Er-

---

[1]) Patentbl. 18, 170. — [2]) D. R.-P. Nr. 71261. — [3]) Patentbl. 18, 240. — [4]) Vgl. vorstehendes Referat. — [5]) Patentbl. 18, 321. — [6]) Daselbst, S. 411.

setzt man in dem Verfahren des Hauptpatentes Nr. 90959 das 1-Phenyl-2-3-dimethyl-4-amidopyrazolon durch das entsprechende p-Tolylderivat und methylirt dieses, so entsteht das *p-Tolyl-2-3-dimethyl-4-dimethylamidopyrazolon*, glänzende Prismen, Schmelzp. 104 bis 105°; äthylirt man dagegen, so bildet sich das *p-Tolyl-2-3-dimethyl-4-diäthylamidopyrazolon*, feine Nadeln, Schmelzp. 85°.

v. N.

Th. Ascher. Ueber einige Derivate des 1-Phenyl-3-5-pyrazolidons und über das 1-p-Tolyl-3-5-pyrazolidon [1]). — Der Verfasser hat durch Erhitzen von Phenylpyrazolidon mit Anisaldehyd gelbrothe Nadeln (Schmelzp. 246°) von 1-Phenyl-4-methoxybenzyliden-3-5-pyrazolidon, und auf dieselbe Weise mit Zimmtaldehyd dunkelrothe Nadeln (Schmelzp. 252°) von 1-Phenyl-4-styrilen-3-5-pyrazolidon erhalten. Das 1-Phenyl-4-dibrom-3-5-pyrazolon bildet sich beim Vermischen der Chloroformlösung des Phenylpyrazolons mit der doppelten Gewichtsmenge Brom nach kurzem Erwärmen. Das dicke, sich abscheidende gelbe Oel erstarrt beim Stehen und der entstandene feste Körper wird aus warmem Alkohol umkrystallisirt. Es bildet goldgelbe, in Wasser nicht, in Aether wenig, in heifsem Alkohol und Chloroform leicht lösliche Nadeln vom Schmelzp. 243°. Es löst sich in verdünnter Natronlauge und wird durch Säuren fast unverändert wieder ausgefällt. Durch Kochen der alkalischen Lösung mit Chloroform erhält man goldgelbe Nadeln vom Schmelzp. 303°. Die Analyse vermag zwischen den Formeln $CH(C_9H_7N_2O_2)_3$ und

$$CH \begin{cases} (C_9H_7N_2O_2) \\ (C_9H_6N_2O_2)_2 \end{cases}$$

nicht zu entscheiden. 100 g p-Tolylhydrazin mit 55 g Chlormalonsäureester übergossen, scheiden beim Stehen, wenn man öfters schüttelt, nach einigen Tagen salzsaures Tolylhydrazin aus. Das von diesem abgesaugte Filtrat, mit dem zum Nachwaschen verwandten Aether vereinigt, giebt beim Schütteln mit verdünnter Natronlauge das 1-p-Tolyl-3-5-pyrazolidon als weifse Blättchen (Schmelzp. 204°). Nach der schon beschriebenen Methode wurde daraus 1-p-Tolyl-4-benzyliden-3-5-pyrazolidon (Schmelzp. 253°) in rothen Nadeln und 1-p-Tolyl-4-isopropylen-3-5-pyrazolidon (Schmelzp. 174°) in gelben Nadeln erhalten. Durch Vermischen der Lösung des Tolylpyrazolidons in Natronlauge mit der berechneten Menge von Natriumnitrit unter Eiskühlung und Eingiefsen

[1]) Ber. 30, 1018—1024.

der Lösung in gekühlte Schwefelsäure entsteht 1-p-Tolyl-4-isonitroso-3-5-pyrazolidon als rothe Nadeln (Schmelzp. 182°). Das Phenylhydrazon bildet goldgelbe Nadeln vom Schmelzp. 234°. Das Dibromid schmilzt bei 174° und verhält sich ähnlich wie das des Phenylpyrazolidons. *v. Lb.*

F. Japp und Tingle. Ammonia and Phenylhydrazin Derivatives of α-β-Dibenzoylcinnamene (Anhydracetophenonbenzil)[1]. — Japp hatte dem α-β-Dibenzoylcinnamen die Formel

$$\begin{array}{ccc} C_6H_5 \cdot C & = & CH \\ | & & | \\ C_6H_5 . CO & & CO . C_6H_5 \end{array}$$

zugeschrieben, kommt jedoch durch das Studium der Einwirkung von Ammoniak und Phenylhydrazin zu einer abweichenden Ansicht. Ammoniak wirkt unter Abspaltung von 1 Mol. Wasser unter Bildung einer Verbindung vom Schmelzp. 180° ein, die als Dibenzoylcinnamenimid bezeichnet wurde und die sich leicht durch Erhitzen über den Schmelzpunkt in das isomere Triphenylpyrrholon

$$\begin{array}{ccc} (C_6H_5)_2 . C & — & C . H \\ | & & \| \\ CO & & C . C_6H_5 \\ & \diagdown \; \diagup & \\ & NH & \end{array}$$

umlagert. Ebenso wie Erhitzen für sich, wirken in der Wärme Eisessig, verdünnte Schwefelsäure, sowie eine alkoholische Lösung von Phenylhydrazin bei 100°. Selbst andauerndes Kochen mit Alkohol bewirkt denselben Effect. Daher führen alle bei erhöhter Temperatur bewirkten Reactionen zu Pyrrholonderivaten, ebenso wie z. B. die Reduction mit Natrium in siedender alkoholischer Lösung zum entsprechenden Pyrrholidon. Nur ein Dibromid wurde bei gewöhnlicher Temperatur erhalten, dieses bewies aber nur den ungesättigten Charakter des Dibenzoylcinnamenimids. Verfasser haben daher diese Verbindung der Oxydation unterworfen. Bei der Oxydation des Dibenzoylcinnamenimids wurde neben Dibenzamid und Dibenzoylcinnamen wahrscheinlich als Spaltungsproduct des Dibenzamids etwas Benzamid erhalten. Die Rückbildung von Dibenzoylcinnamen lehrt, dafs dieser Rest in dem Imid noch unversehrt vorhanden sein mufs. Die Reduction führte zum Triphenylpyrrol. Die Behandlung mit alkoholischer oder Eisessig-Salzsäure führte nur zu unbeständigen Hydrochloriden, nicht zu dem erwarteten Triphenylchlorpyrrol. Die Entstehung von Dibenzamid bei der Oxydation wird so gedeutet, dafs das Ausgangs-

[1] Chem. Soc. J. 71, 1138—1148.

material den Complex $C_9H_5\overset{\|}{C}.N.\overset{\|}{C}C_6H_5$ besitzt. Unter dieser Annahme kommt man zu folgenden Formelbildern:

$C_6H_5.C{=}{=}CH$ / $C_6H_5.C\langle O, O\rangle C.C_6H_5$ — Dibenzoylcinnamen

$C_6H_5.C{=}{=}CH$ / $C_6H_5.C\langle O, O\rangle C.C_6H_5$ — Dibenzoylcinnamenimid.

Bei Annahme dieser Formel erscheint die Reduction des Cinnamens sowie seines Imids einfach als eine Umordnung der Bindungen des 5-Ringes. Die Umlagerung des Dibenzoylcinnamens sowie des Imids in Triphenylcrotonlacton und Triphenylpyrrholon entspricht dann genau der Pinakolinwanderung:

$(C_6H_5)_2.C{-}CH$ / $CO\ \ C.C_6H_5$ / O — Triphenylcrotonlacton

$(C_6H_5)_2.C{-}CH$ / $CO\ \ C.C_6H_5$ / NH — Triphenylpyrrholon.

Nimmt man diese Formeln an, so ergeben sich auch für das Dibenzoylstilben sowie für sein Imid analoge Formeln:

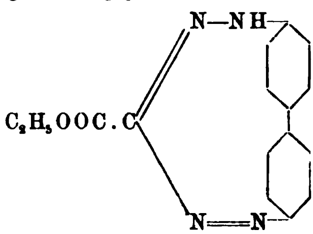
$C_6H_5.C{=}{=}C.C_6H_5$ / $C_6H_5.C\langle O, O\rangle C.C_6H_5$

$C_6H_5.C{=}{=}C.C_6H_5$ / $C_6H_5.C\langle O, NH\rangle C.C_6H_5$

Nun vermögen sowohl die Cinnnamen- sowie auch die Stilbenverbindung in zwei Formen zu existiren, die dem Typus Maleïnsäure-Fumarsäure entsprechen, wobei es ohne Weiteres klar ist, dafs nur die maleïnoide Form die Sauerstoffbrücken bilden kann; in Uebereinstimmung damit steht auch, dafs die maleïnoide Form sich abweichend gegen Phenylhydrazin verhält. Durch besondere Versuche stellten Verfasser noch fest, dafs Dibenzamid nicht etwa durch Oxydation von Triphenylpyrrholon entsteht, es wurde daraus nur ein Triphenyloxypyrrholon, Schmelzp. 168°, erhalten. Durch Kochen mit concentrirter Kalilauge wird das Oxypyrrholon in Benzilsäure und Benzoësäure gespalten. — Phenylhydrazin wirkt auf Dibenzoylcinnamen unter Bildung einer bei 230° unter Zersetzung schmelzenden Substanz ein, die der Formel $C_{23}H_{22}N_2$ entspricht und die bei der trockenen Destillation 1-3-4-*Triphenylpyrazol* gab. Aufser dem erstgenannten Körper entsteht noch das *Monohydrazon* des Dibenzoylcinnamens, das bei 173 bis 174° schmilzt, und 1:4:5-*Triphenylpyrazol*. Die Pyrazolbildung findet unter Abspaltung von Benzoyl statt, es dürfte dabei wohl Phenylbenzoylacetaldehyd ent-

stehen, der mit Phenylhydrazin dann weiter reagirt. In der Verbindung $C_{28}H_{22}N_2$ dürfte vielleicht ein Diazin vorliegen. *Mr.*

Edgar Wedekind. Ueber die Einwirkung von Diphenyltetrazochlorid auf Acetessigester [1]). — Mit Rücksicht auf die Natur der Reactionsproducte aus Diazobenzolchlorid und Acetessigester [2]) war es von besonderem Interesse, zu untersuchen, wie sich zwei in einem Molekül befindliche Diazogruppen bei der Verkettung mit Acetessigester verhalten würden. Fügt man die Tetrazobenzidinchloridlösung (1 Mol.) gleichzeitig mit der berechneten Menge Acetessigester (1 Mol.) zu einer auf 0° abgekühlten Lösung der vierfach berechneten Menge von KOH, so entsteht sofort eine schwarzrothe flockige Abscheidung, welche nach Ansäuern mit Essigsäure abfiltrirt, ausgewaschen und getrocknet, in Chloroform gelöst und mit Ligroin ausgefällt wurde. Die so dargestellte amorphe, braunrothe Substanz färbt sich dunkel bei 180°, ist aber noch nicht bei 280° geschmolzen. Der Verfasser benennt sie *Cykloformazylameisensäureester* und nimmt in ihr die Existenz eines dreizehngliedrigen Ringsystemes an:



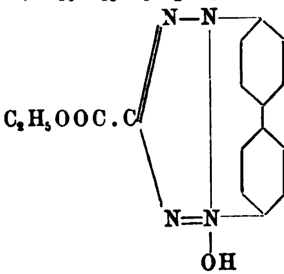
Der Körper ist in Chloroform und Schwefelkohlenstoff löslich, weniger in Benzol und Aceton, unlöslich in Ligroin und Wasser, sonst sehr wenig löslich. In concentrirten Säuren mit intensiv grüner, in Alkalien mit schmutzig grüner Farbe löslich. Reductions- und Oxydationsmittel wirken entfärbend. — Verwendet man in obiger Reaction mehr Ester (die 1,75 fache Menge der für 2 Mol. berechneten), so ist das Product canariengelb. Nach Umkrystallisiren aus Eisessig und Wasser oder aus Chloroform und Ligroin bildet es gelbe Nadeln vom Schmelzp. 197 bis 198°. Es hat die Zusammensetzung des *Dibutanonsäureester-2-phenylhydrazons*:

$$\begin{matrix}CH_3.CO\\C_2H_5OOC\end{matrix}\!>CH-N_2C_6H_4.C_6H_4.N_2.CH<\!\begin{matrix}COCH_3\\COOC_2H_5\end{matrix}.$$

Eine lauwarm bereitete alkalische Lösung coagulirt bei stärkerem Erhitzen. Die alkalische Lösung entfärbt Permanganat unter

[1]) Ann. Chem. 295, 324—339. — [2]) Ber. 17, 1927; 21, 725; 25, 3202.

Kohlensäureentwickelung. In Eisessiglösung giebt Ester mit Phenylhydrazin einen rothen Körper. Zeigt Bülow'sche Reaction (roth mit Eisenchlorid in concentrirter Schwefelsäure). Mit 2 Mol. Diazobenzolchlorid giebt es in alkalischer Lösung einen rothbraunen, bei 235 bis 240° schmelzenden Körper. — *Cyklodiphenyltetrazoliumchloridcarbonsäureester*, $C_{16}H_{13}N_4O_2Cl$, ein Salz der Base:



entsteht durch Oxydation von Cykloformazylameisensäureester mit Amylnitrit und alkoholischer Salzsäure, oder besser durch Oxydation mittelst gasförmiger salpetriger Säure in Chloroformlösung bei Anwesenheit von etwas alkoholischer Salzsäure. Das Reactionsproduct wurde nach wiederholten Alkoholextractionen durch Lösen in Alkohol und Fällen mit Ligroin bei Gegenwart von etwas Salzsäure gereinigt. Das Salz sintert bei 206°, von 230° sieht es schwarz wie Kohle aus. Mikroskopische Prismen. Löslich in siedendem Alkohol, Aceton, Eisessig, Chloroform und Benzol, sonst unlöslich. Beständig gegen Säuren, verändert sich unter dem Einflufs von Alkalien. Durch alkalische Reductionsmittel bildet sich Cykloformazylameisenester zurück. — *Bismethylphenylpyrazolonazobenzol*, $C_{36}H_{26}N_8O_2$, dessen Entstehung aus Dibutanonsäureesterphenylhydrazon (10 g) und Phenylhydrazin (4,6 g) in Eisessiglösung der Verfasser am Wege des primär gebildeten Dihydrazons wie folgt deutet:

```
CH3—C———C=N.NH.C6H4.C6H4.NH.N=C——— C—CH3
    |    |                       |    ||
    N    CO                      CO   N
    ||   |                       |    |
    NH  OC2H5                  OC2H5  NH
    |                                 |
    C6H5                              C6H5
   CH3—C—CH—N=N—C6H4—C6H4—N=N—CH—C—CH3
       || |                    |  ||
       N  CO                   CO N
=       \/                      \/        + 2 C2H5OH.
        N                       N
        |                       |
        C6H5                    C6H5
```

Seine Reinigung erfolgte durch Lösen in verdünnter Natronlauge bei Gegenwart von Alkohol und durch Fällen mit Mineralsäuren. Mikrokrystallinisches, leuchtend rothes Pulver, Schmelzp. 289°. Aufserordentlich schwer löslich. Die Lösung in concentrirter Schwefelsäure ist tiefroth. Besitzt starke Verwandtschaft zur thierischen Faser. — Zum Vergleich mit diesem Körper wurde analog aus Benzolazoacetessigester und Phenylhydrazin *1-Phenyl-3-methylpyrazolon-4-azobenzol*, $C_{16}H_{14}N_4O$, dargestellt; es besafs die von Knorr[1]) und Klingemann[2]) angegebenen Eigenschaften. — Schliefslich wurde noch die Einwirkung von diazotirtem Benzidin auf Malonsäure untersucht, der resultirende rothbraune Körper war jedoch in allen Lösungsmitteln unlöslich und konnte deswegen nicht analysirt werden. *v. N.*

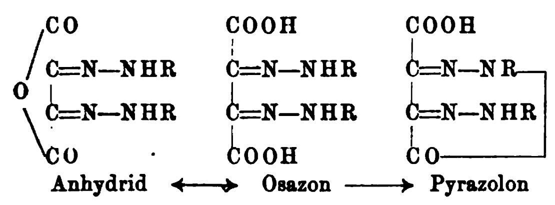
Resultate, die eine Bestätigung und Ergänzung der Anschütz-schen Untersuchung bilden, theilten R. Gnehm und L. Benda[3]) in einer kurze Zeit später erschienenen Abhandlung „über Tartrazin" mit. Im Einklang mit dem Anschütz'schen Nachweis[4]), dafs das Tartrazin ein Pyrazolonabkömmling ist, steht die Beobachtung der Verfasser, dafs bei der Einwirkung von Diazosalzen in alkalischer Lösung auf Tartrazin *ein* Diazosulfosäurerest verdrängt und durch die betreffende Diazogruppe ersetzt werden kann. Aus Tartrazin und p-Nitrodiazobenzol entsteht so das Pyrazolonderivat:

```
              N(C6H5)
             /  \
            N    CO
            ||   |
COOH—C—C=N—NHC6H4NO2.
```

Die Analyse der Salze dieses „gemischten Tartrazins" ergab die Anwesenheit nur *einer* Carboxylgruppe, wie es die Formel des Pyrazolonderivats erfordert. Die Neigung der Osazone der Dioxyweinsäure, unter Abspaltung von Wasser in Pyrazolone überzugehen, ist verschieden grofs, je nach der Natur des Hydrazinrestes =N–NHR. Das para-sulfonirte Product liefert schon in der Kälte das Pyrazolonderivat so leicht, dafs das Osazon überhaupt kaum zu isoliren ist; das para-nitrirte Osazon geht beim Umkrystallisiren aus Alkohol oder beim Erwärmen mit verdünnter Salzsäure oder Eisessig ins Pyrazolon über; beim Osazon der Dioxyweinsäure selbst mufs man die Wasserabspaltung durch Kochen mit Eisessig herbeiführen. Umgekehrt wird letzteres

[1]) Ann. Chem. **238**, 183. — [2]) Daselbst **247**, 205. — [3]) Daselbst **299**, 100—148. — [4]) JB. f. 1896, S. 1694.

durch Alkali leichter als das para-nitrirte Derivat zum Ring geschlossen. Bei den beiden letztgenannten Osazonen haben die Verfasser noch in anderem Sinne die Wasserabspaltung bewerkstelligen können. Durch Behandeln derselben mit Essigsäureanhydrid oder Benzoylchlorid tritt Wasser zwischen den beiden Carboxylgruppen aus, es resultirt ein rothgefärbtes Anhydrid, das durch Kochen mit Soda oder Natronlauge ins Osazon zurückverwandelt bezw. direct in das isomere Pyrazolonderivat übergeführt wird:



Sehr auffallend erscheint die verschiedene Wirkung von Essigsäure und Essigsäureanhydrid auf das Dioxyweinsäureosazon, indem erstere zum Pyrazolonderivat (gelb, Schmelzp. 230 bis 232°), letzteres zum Säureanhydrid (roth, Schmelzp. 235°) führt. *Dd.*

H. Causse[1]) berichtete über die Darstellung von *Phenylisindazol*, $C_{13}H_{10}N_2$. Er erhielt dasselbe durch Behandeln einer mit 10 g Essigsäureanhydrid versetzten Lösung von 30 g Phenylhydrazin in 150 ccm Alkohol mit einer Lösung von 30 g Salicylaldehyd in ca. 100 ccm Alkohol. Aus Alkohol krystallisirt das Phenylisindazol in farblosen, luftbeständigen, am Licht sich grün färbenden, ohne Zersetzung bei 142° schmelzenden, in Wasser nicht, in Alkohol, Aether, Chloroform, Benzin, Ligroin in der Kälte wenig, in der Wärme etwas leichter löslichen Nadeln. Kaustische Alkalien und Alkalicarbonate wirken auf dasselbe in der Kälte nicht ein, beim Kochen zersetzen sie es theilweise. Mit Eisenchlorid giebt das Phenylisindazol keine Färbung. Fehling'sche Lösung wird durch dasselbe nicht reducirt. Paraoxybenzaldehyd wirkt unter gleichen Bedingungen nicht auf Phenylhydrazin ein, läfst man denselben aber in wässeriger Lösung auf Phenylhydrazin einwirken, so erhält man eine krystallisirte, bei 179° schmelzende Verbindung, deren Untersuchung noch nicht vollendet ist. *Wt.*

Charles Lauth. Sur des amidines amidées[2]). — 21,4 g o-Nitranilin wurden mit 32 g p-Nitrobenzoylchlorid sechs Stunden lang auf 100 bis 105° erhitzt; das Reactionsproduct wurde zuerst

---

[1]) Bull. soc. chim. [3], 17, 316. — [2]) Daselbst, S. 618—619.

mit angesäuertem, später mit ammoniakhaltigem Wasser ausgewaschen und aus Toluol umkrystallisirt. Das *p-Nitro-benz-o-nitranilid*,

$$C_6H_4{<}^{(2)\,NH.CO.(1)\,C_6H_4.(4)\,NO_2}_{(1)\,NO_2},$$

bildet gelbe Blättchen, Schmelzp. 216°, wenig löslich in Alkohol und Ligroin. Bei der Reduction dieser Verbindung (30 g) mit Zinn (75 g) und Salzsäure (300 ccm) entsteht nach Entfernung des Zinns durch Schwefelwasserstoff das Chlorhydrat des *p-Amidobenzenylphenylenamidins*,

$$C_6H_4{<}^{NH}_{N}{\geqslant}C.C_6H_4.NH_2,$$

welches, durch Ammoniak in Freiheit gesetzt, in Prismen, Schmelzp. 240°, krystallisirt. Sehr leicht löslich in Alkohol, wenig in siedendem Wasser. Im Jahre 1874 haben Hübner und Stoever eine Base gleicher Zusammensetzung, Schmelzp. 245°, beschrieben. Der Verfasser wiederholte diese Versuche und gelangte dabei zu einer bei 281° schmelzenden Base, deren Eigenschaften von denjenigen seiner Verbindung total verschieden waren. Die p-Amidoverbindung des Verfassers zeigt in alkoholischer Lösung violetten Dichroismus, ihr Chlorhydrat bildet in Wasser wenig lösliche Prismen; die Base von Hübner und Stoever bildet in Kugeln vereinigte körnige Krystalle, welche in alkoholischer Lösung grünen Dichroismus zeigen, sie ist in Wasser schwerer löslich als die para-Verbindung, ihr Chlorhydrat krystallisirt in Blättchen, die in Wasser sehr leicht löslich sind. — Durch Diazotiren und Kuppeln mit Phenolen und Aminen entstehen aus diesen Basen auf Baumwolle mit gelber, rother bis schwarzer Farbe direct ziehende Azofarbstoffe. Sie widerstehen der Einwirkung chemischer Agentien, weniger der Belichtung. *v. N.*

Fernand Muttelet. Einwirkung von Benzoylchlorid auf monosubstituirte ortho-Diamine[1]). — Durch Einwirkung von Benzoylchlorid auf o-Diamine von der Formel

NHR

NO_2 NH_2

entstehen nach Muttelet zunächst Monobenzoylderivate, bei höherer Temperatur dagegen Anhydrobasen von der Formel

[1]) Compt. rend. 125, 107—109.

$NO_2-C_6H_3\langle\overset{N-R}{\underset{N}{\diamond}}\rangle C-C_6H_5$.

Folgende Tabelle fafst die erhaltenen Resultate zusammen:

Monobenzoylderivate des	Schmelzpunkt	Anhydrobase Schmelzpunkt
Phenyl-p-nitro-o-phenylendiamins	201—202°	181°
p-Tolyl-p-nitro-o-phenylendiamins	210—211	177—178
o-Tolyl-p-nitro-o-phenylendiamins	164—165	172—173
β-Naphtyl-p-nitro-o-phenylendiamins	217—218	177—178
α-Naphtyl-p-nitro-o-phenylendiamins	—	171—173
Methyl-p-nitro-o-phenylendiamins	—	140° u. Zers.

Mg.

Fernand Muttelet. Ueber eine neue Gruppe von Amidinen [1]. — Wenn die früher beschriebenen Verbindungen [2] von der Formel I., worin R ein fettes oder aromatisches Radical bedeutet, mit Zinn und Salzsäure reducirt werden, so entstehen Verbindungen von der Formel II.:

I. NO_2, N—R, $C.C_6H_5$, N II. NH_2, N—R, $C.C_6H_5$., N

1. R = C_6H_5. Das Product krystallisirt aus Alkohol in glänzenden Nadeln oder Schuppen vom Schmelzp. 191°. Es läfst sich diazotiren und giebt dann mit Sulfonaphtolen Farbstoffe. — 2. R = *Paratolyl*, $C_6H_4.CH_3$. Die Verbindung $C_{20}H_{17}N_3$ krystallisirt aus verdünntem Alkohol in glänzenden Schuppen vom Schmelzp. 193°. — 3. R = *Orthotolyl*. Die Verbindung $C_{20}H_{17}N_3$ krystallisirt aus Alkohol in langen, dünnen Nadeln und schmilzt bei 145 bis 146°. — 4. R = *β-Naphtyl*, $C_{10}H_7$. Aus heifsem, verdünntem Alkohol krystallisirt das Reductionsproduct in fadenförmigen Nadeln, welche bei 165 bis 166° schmelzen, alsbald wieder fest werden und dann bei 195° zum zweiten Mal schmelzen. Aus Benzol scheidet sich die Verbindung als körnig krystallinische Masse von der Zusammensetzung $C_{23}H_{17}N_3$ und dem Schmelzp.

[1]) Compt. rend. 125, 243—245. — [2]) Dieser JB., S. 2412; Compt. rend. 125, 107—109.

195° ab. — Neben diesen Verbindungen wurden in zwei Fällen Substanzen isolirt, welche nach der Analyse als Hydrate der vorstehenden Basen zu betrachten sind. 1. R = C_6H_5. Wenn man das bei der Reduction entstandene Hydrochlorid in concentrirter Lösung und in der Wärme mit Ammoniak fällt, so erhält man eine Verbindung $C_{19}H_{15}N_3 + H_2O$, welche aus verdünntem Alkohol in feinen, glänzenden Nadeln vom Schmelzp. 172 bis 173° krystallisirt. — 2. R = β-Naphtyl. Das bei 165 bis 166° schmelzende Product hat die Zusammensetzung $C_{23}H_{17}N_3 + \frac{1}{2}H_2O$. *O. H.*

F. Muttelet. Einwirkung von Benzoylchlorid auf monosubstituirte Diamine [1]). — Durch Reduction der S. 2412 beschriebenen Anhydrobasen wurden folgende Körper dargestellt, das p-Amidodiphenylbenzimidazol

$N \cdot C_6H_5$

$C—C_6H_5$,

NH_2 N

aus dem Nitrokörper durch Zinn und Salzsäure leicht erhältlich, bildet glänzende Nadeln vom Schmelzp. 191°; wird das am Stickstoff haftende Radical durch p-Tolyl ersetzt, so resultirt eine Base vom Schmelzp. 193°. Ist dieser Platz durch o-Tolyl besetzt, so wird der Schmelzpunkt auf 145° herabgedrückt. Das β-Naphtylderivat schmilzt bei 195°. Die Beschreibung der mittelst der Diazoverbindungen dieser Basen erhaltenen Azofarbstoffe bleibt einer späteren Beschreibung vorbehalten. Bei dem Diphenyl-p-amido-benzimidazol und dem p-Amido-β-Naphtylphenylbenzimidazol liefsen sich Verbindungen von der Zusammensetzung Base + 1 Mol. resp. ½ Mol. Wasser isoliren, das erstere Derivat besitzt den Schmelzp. 172 bis 173°, letzteres 165 bis 166°. Die Nitroproducte, welche diesen Basen entsprechen, können nitrirt werden, und zwar liefert das p-Nitrodiphenylbenzimidazol vom Schmelzp. 181° ein Dinitrodiphenylbenzimidazol vom Schmelzp. 220°. Das p-Nitro-p-tolylphenylbenzimidazol vom Schmelzp. 177 bis 178° ebenfalls unter Aufnahme einer Nitrogruppe ein Product vom Schmelzp. 192°. Ersteres liefert durch Reduction eine Base vom Schmelzp. 229 bis 231° (vorübergehendes Erweichen bei 130°), letzteres eine diazotirbare Base vom Schmelzp. 213°. *Mg.*

---

[1]) Bull. soc. chim. [3] 17, 865—873.

Einen Fall von Tautomerie, der den früher von v. Pechmann bei verschiedenen Amidinen beobachteten Erscheinungen entspricht, theilte A. Gallinek[1]) mit. Werden folgende beiden Verbindungen, das o-p-Dinitroacetanilid und das o-Nitroacetylphenylendiamin:

O_2N— —NO_2 CO—CH_3 NH   —NO_2 H_2N— CO—CH_3 NH.

durch Reduction in saurer Lösung in Amidobenzimidazol verwandelt, so sollte man das Auftreten zweier Isomeren, die sich durch die Stellung eines Wasserstoffatoms unterscheiden, erwarten:

H_2N— —N C—CH_3 NH und —N H_2N— C—CH_3. NH

Thatsächlich entsteht nur eine Verbindung, das früher[2]) beschriebene Amidomethylbenzimidazol, dessen schwer lösliches Sulfat bei 274° schmilzt. Wie bei den Amidinen, dem 3-(5)-Methylpyrazol, verschiedenen Formazylverbindungen u. a. m. bedingt auch hier mithin die verschiedene Stellung eines Wasserstoffatoms nicht Isomerie, sondern Tautomerie. *Dd.*

L. Behr-Bregowski. Ueber einige Amidoketone[3]). — Diese Untersuchung schliefst sich an die von Gabriel und Pinkus[4]) an. Der Verfasser führt die Isonitrosogruppe in das Hexylmethylketon in der Weise ein, dafs er mit 5 bis 6 ccm Salzsäure angesäuertes Keton (50 g) allmählich mit (44 g) Amylnitrit unter Kühlung versetzt, alkalisirt, zur Entfernung des Amylalkohols sowie unveränderten Nitrits mit Aether auszieht und schliefslich die Isonitrosoverbindung durch Säuren als bald erstarrendes rothbraunes Oel ausfällt. Die Reduction des Isonitrosomethylhexylketons wird nunmehr durch Zinnchlorür in salzsaurer Lösung wie üblich durchgeführt, die entzinnte salzsaure Lösung, im Vacuum eingedampft, liefert anfangs grüne, am Porcellan bald hellweifs werdende, in Wasser äufserst leicht lösliche Krystalle des *Chlorhydrates des Amidomethylhexylketons*, $CH_3.CO.CH(NH_2HCl).C_6H_{11}$, die durch Lösen in absolutem Alkohol noch von geringer Beimischung des Salmiaks zu befreien sind. Nadeln, Schmelzp. 110 bis 112°. Es reducirt Fehling'sche Lösung und giebt mit

---

[1]) Ber. 30, 1909—1913. — [2]) Ber. 5, 923. — [3]) Ber. 30, 1515—1525. — [4]) JB. f. 1893, S. 952.

Natriumpikrat ein *Pikrat*, $C_{14}H_{20}N_4O_8$, vom Schmelzp. 85°. Mit Rhodankalium giebt es

$$\begin{array}{l} C_5H_{11}.CH.NH_2HCl \\ CH_3.CO \end{array} + KSCN = KCl + H_2O$$

$$+ \begin{array}{l} C_5H_{11}.C.NH \\ \quad\;\; \| \\ CH_3.C\;.\;N \end{array} \!\!\! > C.SH \quad \text{oder} \quad \begin{array}{l} C_5H_{11}.C—N \\ \quad\;\; \| \\ CH_3.C—NH \end{array} \!\!\! > C.SH.$$

(α-β- oder β-α-) *Amylmethylimidazolylmercaptan.* Mikroskopische Nadeln, Schmelzp. 224°, in verdünnten Säuren, Alkalien und Alkohol leicht, in heifsem Wasser schwer löslich. Schmeckt bitter. In salzsaurer Lösung färbt es sich auf Zusatz von Platin- oder Goldchlorid intensiv tiefroth. Durch Erwärmen mit 10 proc. Salpetersäure oxydirt sich der Körper zu (α-β- resp. β-α-) *Amylmethylimidazol*, welches jedoch nur in Form seiner Salze analysirt wurde: Platinsalz, $(C_9H_{16}N_2)_2H_2PtCl_6$, gelbes Krystallpulver, in Wasser schwer, in Alkohol leicht löslich, Zersetzung bei 181 bis 183°. Goldsalz, $C_9H_{16}N_2.HAuCl_4$, goldgelbe Würfel, Schmelzp. 137 bis 138°. — Durch Erwärmen der Lösung von Kaliumcyanat und Amidomethylhexylketonchlorhydrat entsteht das *Amylmethylimidazolon*:

$$\begin{array}{l} C_5H_{11}—C—NH \\ \qquad\quad\; \| \\ CH_3—C——N \end{array} \!\!\! > CO.$$

Blättchen, Schmelzp. 243° unter Zersetzung. In heifsem Wasser schwer löslich. — Die Oxydation des Zinndoppelsalzes des Amidoketons mittelst Sublimats ergab in schlechter Ausbeute das *Diamyldimethylpyrazin*, $C_4(CH_3)_2(C_5H_{11})_2N_2$, welches aus der Reactionsmasse durch Destillation mit Wasserdämpfen isolirt zur Analyse nur in Form des Platinsalzes gelangte: $(C_{16}H_{28}N_2)_2H_2PtCl_6$, gelbrothe Rhomboëder, Schmelzp. 231°. — Der Verfasser untersuchte noch folgende auf analogen Wegen dargestellte Körper: *Isoamylisonitrosoaceton*, $(CH_3)_2:CH.CH_2.CH_2.C(:NOH).CO.CH_3$, gelbes Oel; erstarrt in der Kältemischung zur gelblichweifsen Masse. *Isoamylamidoaceton*, $C_5H_{11}.CH(NH_2).COCH_3$. Chlorhydrat, $C_8H_{18}NOCl$, Nadeln, Schmelzp. 123 bis 125°. Reducirt Fehling'sche Lösung; sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether. Pikrat, gelbe Krystalle, Schmelzp. 128 bis 129°. Keine Fällungen mit Gold- und Platinchlorid. (α-β- oder β-α-) *Isoamylmethylimidazolylmercaptan*, $C_9H_{16}N_2S$, rosa gefärbtes Krystallpulver, Zersetzung bei 255°. Löslich in Alkalien, Säuren, Alkohol und Aether, schwerer in Wasser; giebt tiefrothe Färbungen mit Gold- und Platinchlorid. (α-β- oder β-α-) *Isoamylmethylimid-*

azol, ölig. *Nitrat*, $C_9H_{16}N_2.HNO_3$, quadratische Säulen, Schmelzp. 131 bis 132°. *Goldsalz*, $C_9H_{16}N_2.HAuCl_4$, Blättchen, Schmelzp. 156°. Platinsalz, $(C_9H_{16}N_2)_2H_2PtCl_6$, Krystallpulver, Schmelzp. 191 bis 192° unter Aufschäumen; in Wasser schwer, in Alkohol leicht löslich. *Isoamylmethylimidazolon*,

$$\begin{array}{l} C_5H_{11}-C-NH \\ \qquad\quad \| \\ CH_3-C-NH \end{array} \!\!>\! CO,$$

Nadeln, Zersetzung bei 271°. — Aus Isonitrosoäthylphenylketon erhielt der Verfasser das *Amidoäthylphenylketon*, $C_6H_5.CO.CH(NH_2)CH_3$, es ist schwer flüchtig mit Wasserdampf. Chlorhydrat, $C_9H_{11}NO.HCl$, Nadeln, Schmelzp. 183 bis 184°, reducirt Fehling'sche Lösung. Zinnsalz, $(C_9H_{11}NO)_2H_2SnCl_6$, grofse, verwachsene Krystalle, Schmelzp. 223 bis 225°. Platinsalz, rothe Säulen, in Wasser schwer, in Alkohol leicht löslich, Schmelzpunkt unter Aufschäumen bei 200°. Pikrat, Nadeln, Schmelzp. 160°. *(α-β- oder β-α)-Phenylmethylimidazolylmercaptan*, $C_{10}H_{10}N_2S$, Säulen, Schmelzp. ca. 300°. Verhalten wie bei vorher beschriebenen analogen Körpern. *Phenylmethylimidazol*, $C_{10}H_{10}N_2$, gelbe Blättchen, Schmelzp. 178°. Platinsalz, Nadeln, in Wasser löslich, Schmelzp. 214 bis 215°. Goldsalz, $C_{10}H_{10}N_2.HAuCl_4$, goldgelbes Krystallpulver, Schmelzp. 188 bis 190°. Pikrat, Nadeln, Schmelzp. 196°. *Phenylmethylimidazolon*:

$$\begin{array}{c} C_6H_5 \\ CH_3 \end{array}\!\!>C_2<\!\!\begin{array}{c} NH \\ NH \end{array}\!\!>CO,$$

perlmutterglänzende Blättchen, Schmelzp. 285 bis 286°, in heifsem Wasser schwer löslich. — *Benzoylamidoäthylphenylketon*, $C_6H_5CO.CH(CH_3)NH.COC_6H_5$, Rhomboëder, Schmelzp. 103°. Mit Natriumamalgam reducirt giebt *Phenylbenzoylamidoäthylcarbinol*:

$$\begin{array}{l} C_6H_5.CH.OH \\ \qquad\quad | \\ CH_3.CH.NH.COC_6H_5 \end{array},$$

Nadeln, Schmelzp. 136 bis 138°. In allen Solventien äufserst leicht löslich. Zerfällt im Rohr, mit Salzsäure auf 100° erhitzt, in Benzoësäure und nicht näher untersuchte chlorhaltige Base, Schmelzp. 208 bis 209°. — Durch mehrtägiges Stehenlassen einer wässerigen Lösung von Amidoäthylphenylketonchlorhydrat mit Ammoniak an der Luft erhielt der Verfasser weifse, in Säuren leicht lösliche Nadeln vom Schmelzp. 125 bis 126° von der Zusammensetzung $C_{18}H_{18}N_2O$; auch andere, zur Darstellung des Diphenyldimethylpyrazins unternommene Versuche führten nicht zum Ziele. *v. N.*

Isoxazol- und Oxazolgruppe.

J. Volhard. Ueber den Diphenylacetessigester[1]). — Zur Darstellung des genannten Körpers:

$$\begin{array}{l} C_6H_5{-}CH{-}COOC_2H_5 \\ \quad\quad\;\; | \\ \quad\quad\;\; CO.CH_2.C_6H_5 \end{array}$$

wurde das aus 9,2 g Metall bereitete, absolut trockene Natriumäthylat mit 65 g Phenylessigester versetzt, innig gemischt und im Wasserbade eine halbe Stunde lang erhitzt. Die nach dem Erkalten fest erstarrte Masse wurde mit 100 g Wasser und 80 g 30 proc. Essigsäure versetzt; dadurch in Freiheit gesetzter Ester wurde aus Alkohol umkrystallisirt. Nadeln, Schmelzp. 78 bis 79°. Löslich in organischen Solventien, unlöslich in Wasser und Sodalösung. Durch anhaltendes Kochen mit Barytwasser wurde er hauptsächlich zur Phenylessigsäure verseift. Mit Kupferacetat giebt er eine anscheinend krystallinische Kupferverbindung. — In wässerig-alkoholischer Lösung mit (2 Mol.) salzsaurem Hydroxylamin und ($^3/_4$ Mol.) Natriumcarbonat bei 100° im Rohr eine Stunde lang erhitzt, giebt der Körper das ölige, auf Zusatz von Wasser krystallisirende, in Soda unlösliche *Oxim*, $C_6H_5{-}CH_2{-}C(NOH){-}CH(C_6H_5)COOC_2H_5$. Compacte Kryställchen, Schmelzp. 112 bis 113°. Daneben entsteht und verbleibt in der Sodalösung *Benzylphenylisoxazolon*,

$$\begin{array}{c} O \\ N\diagup\;\diagdown CO \\ \|\quad\quad | \\ C_6H_5{-}CH_2{-}C{-\!-\!-}CH.C_6H_5, \end{array}$$

welches auch in geringer Menge aus dem Oxim durch längeres Stehenlassen seiner concentrirt schwefelsauren Lösung erhalten werden kann. Das Isoxazolon ist in den meisten organischen Solventien sehr leicht löslich. Nadeln, Schmelzp. 106 bis 107°. Löslich in ätzenden und kohlensauren Alkalien, daraus durch Essigsäure unverändert fällbar. Silbersalz, $C_{16}H_{12}O_2NAg$, krystallinisch. Anilinsalz, $C_{22}H_{20}O_2N_2$, aus Componenten in ätherischer Lösung dargestellt, Nadeln, Schmelzp. 112 bis 113°. Toluidinsalz, Schmelzp. 116 bis 118°. Phenylhydrazinsalz, $C_{22}H_{21}O_2N_3$, Tafeln, Schmelzp. 118 bis 119° unter Zersetzung. Versetzt man das Isoxazolon in alkoholischer Lösung mit Eisenchlorid, so färbt sie sich grün und setzt einen farblosen krystallinischen Niederschlag $C_{32}H_{24}N_2O_5$ ab:

[1]) Ann. Chem. 296, 1—14.

```
             O              O
          N/\CO        CO/\N
          ||   |        |   ||
C6H5—CH2—C————C—O—C————C—CH2—C6H5.
               |   |
             C6H5 C6H5
```

Durch Lösen in Chloroform und Ausfällen mit Alkohol oder Aether gereinigt, schmilzt der Körper bei 148 bis 149° und ist in Alkalien ganz unlöslich. — Erhitzt man 5 Thle. Diphenylacetessigester mit 1 Thl. Hydrazinhydrat und 8 Thln. Alkohol am Rückflufskühler eine Stunde lang im Wasserbade, so entsteht ein Filz feiner, bei 125° schmelzender Nadeln, die nahezu die Zusammensetzung des Diphenylessigesterhydrazons besitzen. Durch Umkrystallisiren aus Toluol, sodann aus Alkohol, erhöht sich der Schmelzpunkt auf 172°. Bei 100° verliert der Körper Krystallalkohol, und der Rückstand hat nun die Zusammensetzung eines *Benzylphenylpyrazolons*,

```
              NH
           NH/\CO
             |  |
C6H5—CH2—C====C—C6H5.
```

Rhombische, in den meisten Solventien leicht lösliche Krystalle. Durch Jodmethyl und Kali in methylalkoholischer Lösung geht der Körper in *Methylbenzylphenylpyrazolon*, Schmelzp. 237 bis 238°, über. Aus Diphenylacetessigester und Phenylhydrazin entsteht in Eisessiglösung das *Benzyldiphenylpyrazolon*,

```
             N.C6H5
          NH/\CO
            |  |
C6H5.CH2.C====C.C6H5.
```

Nadeln, Schmelzp. 231 bis 232°. Löslich in Eisessig, schwerer in Alkohol, sehr wenig löslich in anderen organischen Solventien. Löslich in heifser Natronlauge, daraus durch Kohlensäure unverändert fällbar. Methyljodid, Kali und Methylalkohol wirken schon bei gewöhnlicher Temperatur auf den Körper ein, unter Bildung von *Benzyldiphenylmethylpyrazolon*, $C_{23}H_{20}N_2O$; Nadeln; der Körper ist leicht löslich in organischen Solventien, sehr schwer in Wasser. Nach Prof. v. Mering's Versuchen sind diese Körper physiologisch wirkungslos. *v. N.*

Rudolf Uhlenhuth. Beiträge zur Kenntnifs der Isoxazolone [1]). — Durch die in der vorhergehend referirten Abhandlung mit-

[1]) Ann. Chem. 296, 33—62.

getheilten Beobachtungen angeregt und von Prof. Volhard veranlaſst, unternahm der Verfasser eine nähere Untersuchung der Isoxazolone. An Ergebnissen allgemeineren Interesses sei hervorgehoben, daſs durch eingeführte Alkoholradicale ihr Schmelzpunkt erniedrigt, ihre Löslichkeit vergröſsert wird; sie sind farblos und krystallisiren meist gut, ihre wässerigen Lösungen reagiren stark sauer. Die Isoxazolone sind unter Bildung von Salzen in Alkalien und Alkalicarbonaten leicht löslich und zersetzen die Carbonate der Erdalkalimetalle schon in der Kälte, auf die Oxyde der Schwermetalle wirken sie nicht ein. Die Ammoniak-, Alkali- und Erdalkalimetallsalze sind in Wasser leicht, die der Schwermetalle schwer oder gar nicht löslich. Die Salze entstehen aus Isoxazolonen durch Austausch eines an Stickstoff gebundenen Wasserstoffatoms gegen 1 Aeq. Metall. Man muſs daraus schlieſsen, daſs die Acylessigester auf Hydroxylamin bei der Bildung von Isoxazolonen als Hydroxylverbindungen reagiren:

$$\begin{matrix} C_6H_5-COH \\ \| \\ CH-COOC_2H_5 \end{matrix} + \begin{matrix} HNH \\ | \\ OH \end{matrix} = \begin{matrix} C_6H_5-C-NH \\ \| \quad\quad > O \\ CH-CO \end{matrix} + H_2O + C_2H_5OH.$$

Nach Vorschrift von Hantzsch[1]) dargestelltes *Phenylisoxazolon* schmilzt bei 152°; in siedendem Alkohol leicht, in anderen Solventien schwer löslich. Kaliumsalz, $C_9H_6O_2NK$, Blättchen. Baryumsalz, $(C_9H_6O_2N)_2Ba$, viereckige Blättchen. Durch rauchende Salpetersäure wird das Salz unter Feuererscheinung zersetzt. Strontiumsalz, $(C_9H_6O_2N)_2Sr + H_2O$, Nadeln oder Blättchen. Calciumsalz, $(C_9H_6O_2N)_2Ca$, Nadeln oder Blättchen. Durch Wechselwirkung mit Ammoniumsalz wurden dargestellt: das Silbersalz, $C_9H_6O_2NAg$, käsiger, in Ammoniak löslicher Niederschlag; Cadmiumsalz, $(C_9H_6O_2N)_2Cd + 5H_2O$, quadratische Blättchen; beide Salze werden durch rauchende Salpetersäure unter Feuererscheinung zersetzt. Das Kupfersalz ist ein braunes, Zinksalz ein weiſses Pulver, das Bleisalz ist weiſs und käsig. Methylaminsalz, $C_{10}H_{12}N_2O_2$, glasartige Krystalle, Schmelzp. 95°, in Wasser und Alkohol leicht löslich. Aethylaminsalz, $C_{11}H_{14}N_2O_2$, Nadeln, Schmelzp. 108°. Das Dimethyl- und Diäthylaminsalz sind dicke Oele. Anilinsalz, $C_{15}H_{14}O_2N_2$, quadratische Blättchen; unlöslich in kaltem Wasser, Alkohol und Aether. Methyl- und Dimethylanilin, sowie Naphtylamin treten nicht in Reaction. Toluidinsalz, $C_{16}H_{16}O_2N_2$, Blättchen, Schmelzp. 117° unter Zersetzung. Phenylhydrazinsalz, $C_{15}H_{15}O_2N_3$, weiſses Pulver, Schmelzp. 153° mit Zersetzung; reducirt Fehling'sche

---

[1]) JB. f. 1891, S. 1161.

Lösung. Piperidinsalz, ölig. Esterartige, den Metallsalzen analog zusammengesetzte Verbindungen des Phenylisoxazolons entstehen durch Wechselwirkung von Jodalkylen mit Phenylisoxazolonsilber oder durch halbstündiges, rückfliefsendes Kochenlassen von 1 Thl. Phenylisoxazolon mit 4 Thln. Alkohol und 7 Thln. concentrirter Schwefelsäure. Die Ester sind weifs, in kaltem Benzol und Alkohol leicht löslich. Methylester, $C_{10}H_9O_2N$, bildet zu Drusen vereinigte Prismen mit aufgesetzten Pyramiden, Schmelzp. 78°. Aethylester, $C_{11}H_{11}O_2N$, monokline Prismen, Schmelzp. 76°. Durch Erhitzen mit Kalilauge spaltet der Methylester Methylamin ab. — Die Darstellung des *Methylisoxazolons* nach der Vorschrift von Hantzsch giebt keine guten Resultate, es wurde deswegen vom Oxim des Acetessigesters von R. Schiff[1]) ausgegangen. Versetzt man 2 ccm desselben im Reagirrohre mit 5 ccm concentrirtem Ammoniak, kocht auf das Volumen von 2 ccm ein und versetzt das gebildete Ammoniumsalz mit 1 ccm concentrirter Salzsäure, so entsteht beim Reiben mit dem Glasstabe ein ziegelfarbiger Krystallbrei von Methylisoxazolon. Durch Ueberführen in das Baryumsalz, Lösen in Eisessig und Ausfällen mit wenig Wasser gereinigt, bildet es blendend weifse Nadeln, Schmelzp. 169 bis 170°. Auf Grund seiner Versuche widerspricht der Verfasser der Ansicht von Hantzsch, dafs in der wässerigen Lösung des Methylisoxazolons β-Oximidobuttersäure enthalten sei, und dafs die Salze des Körpers oximidobuttersaure Salze sind. Bezüglich des Methylisoxazolons kommt der Verfasser auf Grund einer Molekulargewichtsbestimmung der Naphtalinlösung zu der Ansicht, dafs diesem Körper ein doppeltes Molekulargewicht zukommt, bezw. dafs jedes Mal zwei Moleküle des einfachen Methylisoxazolons in Reaction treten, nachdem sie unter sich ein Molekül Wasser abgespalten haben. In Uebereinstimmung mit Hantzsch wurde gefunden, dafs in Phenollösung einfache Molekeln des Methylisoxazolons enthalten sind. Das Methylisoxazolon ist leicht löslich in kalten Alkoholen, Eisessig und Aceton, in heifsem Chloroform und Wasser, schwer löslich in Benzol, Petroläther und Schwefelkohlenstoff. Mit Eisenchlorid giebt es eine tintenartige Färbung. Kaliumsalz, $C_4H_7O_3N_2K$, monokline Tafeln. Baryumsalz, $(C_8H_7O_3N_2)_2Ba + 1^1/_2 H_2O$, gelbliche Nadeln; Silbersalz, $C_8H_7O_3N_2Ag$, gelatinös. Die Salze des Methylisoxazolons mit den Aminbasen der Fettreihe sind in Wasser und Alkohol leicht, in Aether nicht löslich; gehört das Amin der Benzolreihe an, so lösen sich die Salze in

[1]) Ber. 28, 2731.

Alkohol, jedoch nicht in Wasser und Aether. Sie reagiren in Lösungen neutral. Ammoniumsalz, $C_8H_{11}N_3O_3$, röthliche Nadeln. Methylaminsalz, $C_9H_{13}N_3O_3$, Prismen, Schmelzp. 177 bis 178° mit Zersetzung. Aethylaminsalz, $C_{10}H_{15}O_3N_3$, monokline Krystalle, Schmelzp. 135 bis 136°. Dimethylaminsalz, $C_{10}H_{15}N_3O_3$, Nadeln, Schmelzp. 109 bis 111°. Diäthylaminsalz, $C_{12}H_{19}O_3N_3$, Schmelzp. 112 bis 114°. Anilinsalz, $C_{14}H_{15}O_3N_3$, monokline Tafeln, Schmelzp. 150 bis 151°. Naphtylaminsalz, $C_{18}H_{17}O_3N_3$, Blättchen, Schmelzp. 116°. Phenylhydrazinsalz, $C_{14}H_{16}O_3N_4$, Blättchen, Schmelzp. 102 bis 103° mit Zersetzung. Reducirt Fehling'sche Lösung. Die Ester des Methylisoxazolons wurden nur durch Einwirkung von Jodalkyl auf sein Silbersalz erhalten; sie sind in Alkohol und Aether leicht löslich und können aus Petroläther umkrystallisirt werden. Methylester, $C_9H_{10}N_2O_3$, vierseitige Prismen, Schmelzp. 74 bis 75°. Aethylester, $C_{10}H_{12}O_3N_2$, quadratische Prismen, Schmelzp. 90 bis 91°. — Zur Darstellung des *Dimethylisoxazolons* versetzt man 1 Mol. Hydroxylaminchlorhydrat in einer Kältemischung mit 2 Mol. Natronlauge, fügt unter kräftigem Schütteln aufserhalb der Kältemischung 1 Mol. Methylacetessigester hinzu und nach abermaligem Abkühlen viel concentrirte Salzsäure zur völligen Abscheidung des gebildeten Chlornatriums. Das Filtrat liefert nach ein paar Stunden weifse Nadeln des Dimethylisoxazolons, die mit Wasser mehrmals ausgewaschen werden. Schmelzp. 123 bis 124°. In den meisten Solventien leicht, nur in Petroläther schwer löslich. Durch Eisenchlorid färbt sich seine alkoholische Lösung rothbraun. Das wenig beständige Ammoniumsalz krystallisirt in baumartig gruppirten Prismen. Saures Baryumsalz, $(C_5H_6O_2N)_2Ba + C_5H_7O_2N + 5^1/_2 H_2O$, Nadeln, Schmelzp. 167 bis 175°. Silbersalz, $C_5H_6O_2NAg$, käsiger, bald krystallinisch werdender Niederschlag, in Ammoniak löslich, Schmelzp. 218° mit Zersetzung. Saures Silbersalz, $C_5H_6O_2NAg + C_5H_7O_2N$, grofskrystallinische, in Ammoniak lösliche Masse, Schmelzp. 197°. In ähnlicher Weise wie das Dimethylisoxazolon läfst sich aus Aethylacetessigester das *Methyläthylisoxazolon* bereiten. Nadeln oder Prismen, Schmelzp. 50°. Mit Eisenchlorid giebt seine alkoholische Lösung eine rothbraune Färbung. In organischen Solventien und in heifsem Wasser leicht löslich. Baryumsalz, $(C_6H_8O_2N)_2Ba + 5^1/_2 H_2O$, Nadeln, bei 110° verliert es unter Aufschäumen das Krystallwasser. Saures Silbersalz, $C_6H_8O_2NAg + C_6H_9O_2N$, käsiger, bald krystallinisch werdender Niederschlag, in Ammoniak leicht löslich. Schmelzp. 154°. *v. N.*

Roland Scholl. Ueber eine Bildungsweise von Isoxazolin-

derivaten aus Ketoaldehyden und Isonitrosoketonen[1]). — Seitdem der Verfasser bei der Darstellung von Methylglyoxim aus Isonitrosoaceton und Hydroxylaminchlorhydrat einen Körper von der Zusammensetzung $C_6H_9N_3O_3$ beobachtet hat[2]), sind nach ähnlichen Verfahren eine ganze Reihe von Körpern erhalten worden, die alle die Gruppe N_3O_3 enthalten und durch ihre Schwer- resp. Unlöslichkeit in Wasser und den organischen Solventien, mit plötzlicher Gasentwickelung verbundenen Zersetzungspunkt und durch die Fähigkeit, mit Alkalien und Säuren meist leicht lösliche Salze zu bilden, ihre Zusammengehörigkeit bekunden. Auf Grund einer, in Folgendem näher dargelegten Untersuchung zweier Körper dieser Classe werden sämmtliche Verbindungen als Isoxazolinderivate aufgefafst und ihre Structur durch folgende Formelbilder dargestellt:

```
CH(NOH)
|
CH—C(NOH)
|3  2|
|   1|
O   CH
 \ //
  N
```

Derivat des Glyoxals, untersucht von Miolati[3]), wäre als 3-Oximidomethyl-2-isoxazolonoxim zu bezeichnen; vom Methylglyoxal derivirender, aus Isonitrosoaceton erhältlicher Körper $C_6H_9N_3O_3$ könnte einer der folgenden Formeln entsprechen:

```
     C(NOH).CH3                 CH(NOH)
     |                          |
I.  HC——C(NOH)     II.  CH3—C——C(NOH)  ,
    O    C—CH3              |    C—CH3
     \  //                   \  //
      N                        N
```

ebenso zwei Phenylgruppen enthaltendes, vom Phenylglyoxal oder Isonitrosoacetophenon derivirendes Analogon. Vorausgesetzt, dafs die Condensation zwischen zwei Aldehydgruppen der in Reaction eintretenden Componenten verliefe, ergeben sich für obige Körper die Formeln I. und:

```
C(NOH).C6H5
|
CH—C(NOH) .
|   |
O   C—C6H5
 \ //
  N
```

Das von Angeli[4]) entdeckte Derivat des Isonitrosohomoacetopiperons besitzt dann die Formel:

[1]) Ber. 30, 1287—1292. — [2]) JB. f. 1890, S. 1073. — [3]) Accad. dei Lincei Rend. 4, 390. — [4]) Gazz. chim. ital. 12, II, 465.

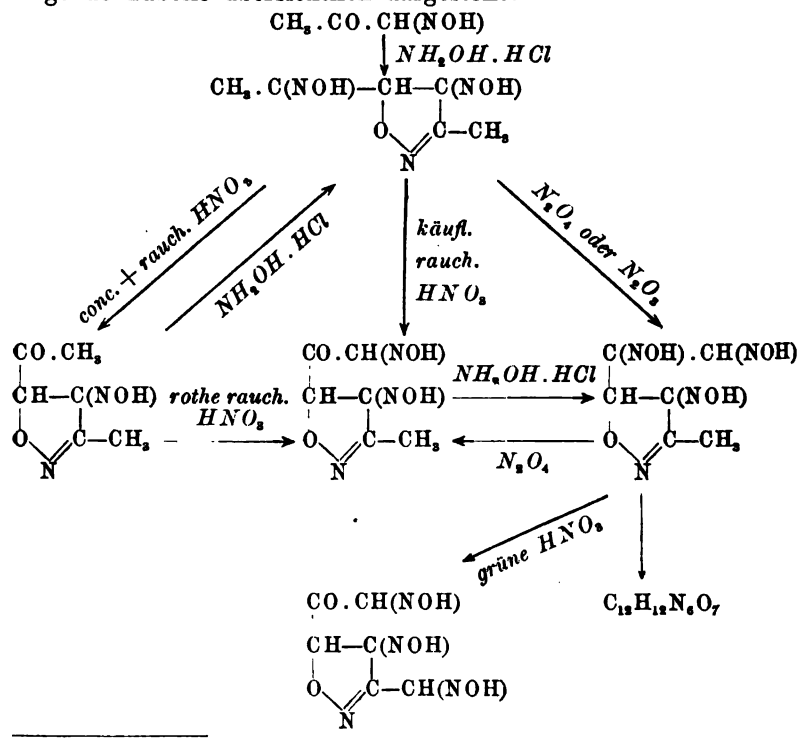
$$\begin{array}{l} C(NOH).C_8H_7O_2 \\ | \\ CH—C(NOH) \\ |\quad\quad | \\ O\quad\; C—C_8H_7O_2 \\ \quad \diagdown N \diagup \end{array},$$

während die von Claisen[1]) aus Acetessigaldehyd und Natriumbenzoylessigaldehyd dargestellten Körper wie folgt gebaut sind:

$$\begin{array}{l} CH_2.C(NOH)—CH_3 \\ | \\ C(NOH)—CH—CH_2 \\ \quad\quad\quad\; |\quad\quad | \\ \quad\quad\quad\; O\quad\; C—CH_3 \\ \quad\quad\quad\quad \diagdown N \diagup \end{array} \qquad \begin{array}{l} CH_2—C(NOH)—C_6H_5 \\ | \\ C(NOH)—CH—CH_2 \\ \quad\quad\quad\; |\quad\quad | \\ \quad\quad\quad\; O\quad\; C—C_6H_5 \\ \quad\quad\quad\quad \diagdown N \diagup \end{array}$$

v. N.

Roland Scholl und Moritz Baumann. Zur Kenntnifs des 1-Methyl-3-oximidoäthyl-2-isoxazolonoxims[2]). — Die Umsetzungen, welche in dieser Mittheilung beschrieben sind, werden durch folgende Tabelle übersichtlich dargestellt:



---

[1]) Ber. 24, 137 u. 139. — [2]) Ber. 30, 1292—1313.

Versetzt man allmählich eine siedende, concentrirte, wässerige Lösung von 32 g Isonitrosoaceton mit ebensolcher Lösung von 32 g salzsaurem Hydroxylamin, erhält fünf Minuten im Sieden und läfst erkalten, so scheidet sich aus der von unverändertem Hydroxylaminsalz abgegossenen Lösung, nach schwachem Alkalisiren mit Ammoniak, das *1-Methyl-3-oximidoäthyl-2-isoxazolonoxim*, $C_6H_9N_3O_3$, aus. Durch Zusatz von Eisessig wird aus der Mutterlauge der Rest der Verbindung abgeschieden und zweckmäfsig durch fünfmaliges Auflösen in wässerigem Ammoniak und Ausfällen durch Eisessig gereinigt. Der Körper ist leicht löslich in starken Basen und starken Säuren, ganz oder fast ganz unlöslich in schwachen Basen, wie Hydroxylamin und Anilin, und in schwachen Säuren, wie salpetrige Säure und Essigsäure. Durch concentrirte Salzsäure bei 185° im Rohr wird er zu Essigsäure und Salmiak zersetzt. Trägt man 20 g dieses Körpers in eine Lösung von 15 g Stickstofftetroxyd (auch das Stickstofftrioxyd kann verwendet werden) in 300 g Aether unter Wasserkühlung und beständigem Schütteln ein, so geht er allmählich unter schwacher Gasentwickelung in eine lockere Masse des *1-Methyl-3-dioximidoäthyl-2-isoxazolonoxims*, $C_6H_8N_4O_4$, über. Schmelzpunkt ca. 221° mit Zersetzung. Es ist sehr leicht löslich in heifsem Eisessig, leicht in Alkohol und Wasser, und krystallisirt aus letzterem mit 1 Mol. Krystallwasser. In Natronlauge mit dunkelgelber Farbe löslich, mit Ammoniak übergossen, verwandelt es sich sofort in ein schwer lösliches, gelbes Ammonsalz. — Ueberläfst man in vorhergehendem Versuche die Ausscheidung des Trioxims in ätherischer Lösung noch etwa sieben Tage der Einwirkung des Stickstofftetroxyds, so geht der Niederschlag bis auf einen geringen Rückstand in Lösung. Das mit gleichem Volumen Wasser versetzte Reactionsproduct wird vom Aether durch Kochen befreit und der ölhaltige Rückstand wird nach 20 bis 30 Minuten am Rückflufskühler gekocht; dadurch geht das Oel unter Abscheidung eines weifsen Pulvers (0,9 g aus 20 g Dioxim, $C_6H_9N_3O_3$) in Lösung. Der pulverige Körper wurde durch Auflösen in kaltem Chloroform, welches ihn sehr leicht aufnimmt, und Ausfällen durch Eingiefsen in das doppelte Volumen Aether gereinigt; er bildet Nädelchen, die sich bei 254° bräunen und bei 267° unter Zersetzung schmelzen, in Alkalien etwas, in heifsem Aceton leicht löslich sind. Der Körper hat die Zusammensetzung $C_{12}H_{12}N_6O_7$ eines *Anhydrids* des in den wässerigen Filtraten enthaltenen *Dioximketons*, $C_6H_7N_3O_4$, welch' letzterem der rationelle Name *1-Methyl-3-oximidoacetyl-2-isoxazolonoxim* zukommt. Zur Dar-

stellung dieser Verbindung trägt man in eine Lösung von 20 g Dioxim in 300 g Aether 18 g Stickstofftetroxyd ein. Nach zwei Tagen wird abfiltrirt, die ätherische Lösung zum gröfsten Theile verdunstet und auf 100 ccm Wasser gegossen. Nach dem völligen Abdunsten des Aethers geht das rückständige Oel nach weiteren zwei Tagen in eine, durch farblose Krystalle (A) durchwachsene, feste klebrige Masse (B) über. Weitere Mengen der Krystalle A können durch erschöpfendes Ausäthern des Filtrates gewonnen werden. Die Substanz B liefert beträchtliche Mengen des Anhydrides $C_{12}H_{12}N_6O_7$, von welchem etwas auch in den Krystallen A enthalten ist und beim Umkrystallisiren derselben aus heifsem Wasser als darin unlöslicher Antheil zurückbleibt. Beim Erkalten der Filtrate auskrystallisirendes Dioximketon wurde über Schwefelsäure getrocknet, in kaltem Chloroform gelöst, durch Zusatz von Petroläther gefällt und mehrmals aus heifsem Wasser unter Zusatz von Thierkohle bis zum constanten Schmelzp. 91° umkrystallisirt. Das 1-Methyl-3-oximidoacetyl-2-isoxazolonoxim ist in organischen Solventien, mit Ausnahme von Schwefelkohlenstoff, leicht löslich; ebenso beim Erwärmen in Wasser, wässerigen Alkalien und Säuren. Es krystallisirt in Nadeln, die 1 Mol. Krystallwasser enthalten. Reducirt weder ammoniakalische Silber- noch alkalische Kupferlösung. — Die letzten, mit Aether erschöpften salpetersäurehaltigen Mutterlaugen der Darstellung des Dioximketons enthalten noch eine, in Form des Hydrazons isolirbare organische Substanz; ihre Untersuchung steht noch aus. — Von den Derivaten des Dioximketons, $C_6H_7N_3O_4$, wurden dargestellt: *Natriumsalz*, $C_6H_6N_3O_4Na$, feine Nadeln. *Silbersalz*, $(C_6H_7N_3O_4)_2 AgOH$, gelbliche Nädelchen. Durch Hydroxylaminchlorhydrat entsteht das bei 221° schmelzende Trioxim, $C_6H_8N_4O_4$, durch Phenylhydrazin ein *Hydrazon* des Dioximketons, $C_{12}H_{13}N_5O_3$. Schmelzp. 234° mit Zersetzung; durch salzsaures Anilin und Natriumacetat eine *Anilinverbindung*, welche entweder 1 Mol. Krystallwasser enthält oder eine dem Aldehydammoniak ähnliche Constitution besitzt:

```
C(NC6H5).CH(NOH)                         OH
|                                       /
CH—C(NOH)                              C—(NHC6H5).CH(NOH)
|   |             + H2O   oder         |
O   C—CH3                              CH—C(NOH)
 \\ //                                  |   |
   N                                   O   C—CH3
                                        \\ //
                                          N
```

Tafeln, die in Wasser, Aether, Benzol und Chloroform in der Kälte schwer, in der Hitze leicht löslich sind. Durch Ein-

wirkung von Dimethyl-p-phenylendiamin entsteht die Verbindung $C_{14}H_{17}N_5O_3$:

$$CH(NOH).C[N.C_6H_4N(CH_3)_2]—\underset{\underset{O\diagdown\underset{N}{}\diagup}{|}}{C}H—\underset{|}{C}(NOH) \quad \underset{\quad}{C—CH_3}.$$

Rothviolette, metallisch glänzende Krystallnädelchen, Schmelzp. 206° unter Zersetzung; mit Diazobenzol in alkalischer Lösung combinirt, giebt das Dioximketon einen den Formazylverbindungen analog constituirten Körper:

$$C_{12}H_{11}N_5O_4 = C_6H_5N_2.(NOH):C.CO—CH—C(NOH) \quad (O—N=C—CH_3 \text{ ring}).$$

Dunkelrothe, verfilzte Nadeln, Schmelzp. 208° mit Zersetzung. — Durch Einwirkung von käuflicher rauchender Salpetersäure (spec. Gew. 1,51) auf das Dioxim $C_6H_9N_3O_3$ entsteht in zwei deutlich erkennbaren Reactionsphasen auf dem Wege eines Monoximketons $C_6H_8N_2O_3$ dasselbe, bei 91° schmelzende Dioximketon, und wird am besten als *Trioxim* (nach vorhergehender Einwirkung von Hydroxylaminchlorhydrat) isolirt. Das Dioximketon entsteht auch bei Anwendung reiner concentrirter Salpetersäure vom spec. Gew. 1,403. Das bei diesen Reactionen als Zwischenproduct auftretende Monoximketon, welches als *1-Methyl-3-acetyl-2-isoxazolonoxim* zu bezeichnen wäre, konnte in reinem Zustande nicht isolirt werden; seine Anwesenheit wird nach Ansicht der Verfasser dadurch bewiesen, dafs das Einwirkungsproduct einer Mischung von concentrirter und rauchender Salzsäure auf das Dioxim durch salzsaures Hydroxylamin leicht in seine Muttersubstanz, das Dioxim, $C_6H_9N_3O_3$, zurückverwandelt wird, es mufs also daraus durch Entoximirung entstanden sein:

$$CH_3\text{-}C(NOH)\text{-}CH\text{-}C(NOH) \;(O—N=C—CH_3) \;\underset{NH_2OH.HCl}{\overset{conc. + rauch. HNO_3}{\rightleftarrows}}\; CH_3.CO\text{-}CH\text{-}C(NOH) \;(O—N=C—CH_3).$$

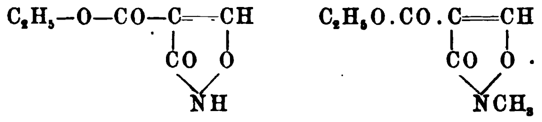
Durch Darstellung eines *Hydrazons* des Monoximketons,

$$CH_3.C(N.NHC_6H_5)—CH—C(NOH) \;(O—N=C—CH_3),$$

welches unter dem Mikroskope scharf begrenzte Krystalle darstellte, Schmelzpunkt ca. 208°, wurde obige Ansicht gestützt. —

Aus 10 g des rohen Trioxims, $C_6H_8N_4O_4$, welches in Portionen von je 1 g in je 2 ccm grüner Salpetersäure[1]) übergossen wurde, krystallisirten nach etwa drei Tagen 2,5 g einer neuen, bei 158° schmelzenden Verbindung. Durch Auskochen mit Chloroform und Aether gereinigt, in möglichst wenig kaltem Aceton gelöst und mit anderthalb Raumtheilen Chloroform versetzt, krystallisirt der Körper in derben, prismatischen Krystallen, die bei 158° unter starker Bräunung sich zu zersetzen beginnen und bei raschem Erhitzen verpuffen. Dieses *1-Oximidomethyl-3-oximidoacetyl-2-isoxazolonoxim*, $C_6H_6N_4O_5$, löst sich in kochendem Wasser und wird dadurch unter Entwickelung von Blausäure allmählich zersetzt. Es giebt mit ammoniakalischer Silberlösung ein gelbes, scheinbar amorphes, beständiges Silbersalz und mit essigsaurem Phenylhydrazon ein Hydrazon. — Bei der Einwirkung von grüner Salpetersäure auf das Dioxim $C_6H_9N_3O_3$ wurde nur Oxalsäure erhalten. — Die Verfasser beschreiben schliefslich die Darstellung des *1-Phenyl-3-oximidobenzyl-2-isoxazolonoxims* aus 28 g Isonitroacetophenon in 100 g heifsem Wasser und 20 g Hydroxylaminchlorhydratlösung durch dreistündiges Kochen unter Rückflufs. Mit viel Wasser verdünnte Flüssigkeit wurde weiter nach früheren Angaben[2]) verarbeitet. Durch 48 stündiges Erhitzen mit concentrirter Salzsäure im Rohr auf 160° zerfällt dieses Dioxim in Benzoësäure, Salmiak und wenig salzsaures Hydroxylamin. Durch Eintragen des Dioxims in concentrirte Salpetersäure wurden klebrige, nicht näher untersuchte Massen erhalten. *v. N.*

L. Claisen. Beitrag zur Kenntnifs der Isoxazolone[3]). — S. Ruhemann hat bei der Einwirkung des Hydroxylamins auf Dicarboxyglutaconsäureester einen, als Pyroxoloncarbonsäureäthylester bezeichneten, bei 186° unter Zersetzung schmelzenden Körper, und von ihm derivirendes Methylderivat isolirt und beschrieben[4]). Er gab den Körpern folgende Formeln:



Beide Substanzen sind identisch mit dem Producte der Einwirkung des Aethoxymethylenmalonsäureesters auf Hydroxylamin und seinem Methylderivate, Körper, die vom Verfasser und Haase dar-

[1]) Diese Salpetersäure wurde durch Wasserzusatz zu einer mit Stickstofftrioxyd gesättigten, käuflichen, rauchenden Salpetersäure erhalten. — [2]) Scholl, Ber. 23, 3580. — [3]) Ber. 30, 1480—1485. — [4]) Dieser JB., S. 2432.

gestellt sind und in den Annalen für Chemie demnächst ausführlich beschrieben werden sollen. Der Verfasser formulirt sie als Isoxazolone:

$$\begin{array}{c} C_2H_5O.CO.CH{-}CH \\ \quad\quad\quad\; | \quad\;\; \| \\ \quad\quad\quad CO \quad N \\ \quad\quad\quad\;\; \diagdown\!\diagup \\ \quad\quad\quad\;\; O \end{array} \qquad \begin{array}{c} C_2H_5O.CO.C{=}CH \\ \quad\quad\quad\; | \quad\;\; | \\ \quad\quad\quad CO \quad N{-}CH_3 \\ \quad\;\; \diagdown\!\diagup \\ \quad\;\; O \end{array}.$$

und führt Gründe an, die wahrscheinlich auch Ruhemann bestimmen werden, die Pyroxolonformeln aufzugeben. *v. N.*

R. Schiff und G. Viciani[1]) benutzten die Schiff'sche Methode[2]) der Ueberführung des Acetessigesteroxims in Methylisoxazolon zur Gewinnung mehrerer Isoxazolonabkömmlinge aus substituirten Acetessigestern. Es erwies sich meist als zweckmäfsig, auf 1 Mol. Acetessigester 2 Mol. Anilin anzuwenden und die zunächst entstehenden Anilide der Oxime durch die berechnete Menge 15 proc. Natronlauge in Isoxazolone überzuführen. α-Chloracetessigester lieferte auf diese Weise das Oxim $CH_3{-}C(NOH)$ $-CHCl{-}CONHC_6H_5$, farblose Krystalle vom Schmelzp. 112°, das aus dem Alkali Anilin abspaltete unter Bildung des Methylchlorisoxazolons. Letzteres wurde der mit der äquivalenten Menge Salzsäure versetzten Lösung durch Aether entzogen. Es schmilzt bei 86 bis 87° und reagirt in wässeriger Lösung stark sauer. Das ganz analog dargestellte Methylbenzylisoxazolon aus mono-Benzylacetessigester bildet glänzende Prismen vom Schmelzp. 106°. Es wird durch Alkalien und Erdalkalien schon bei gewöhnlicher Temperatur aufgespalten, indem Salze der Oximidobenzylacetessigsäure entstehen:

$$\begin{array}{c} O \\ \diagup \quad \diagdown \\ N \qquad CO \\ \| \qquad | \\ CH_3C{-}CHC_7H_7 \end{array} + NaOH = CH_3{-}C(NOH){-}CH(C_7H_7){-}COONa.$$

Diese leichte Aufspaltbarkeit durch Alkali theilt auch das früher[3]) beschriebene Phenylhydrazon des Methylisoxazolons (Schmelzp. 192°), das ein Natriumsalz des Oxims der Phenylhydrazonacetessigsäure, $CH_3{-}C(NOH){-}C(N_2HC_6H_5){-}COONa$, liefert. Auch Salzsäure spaltet das Hydrazon leicht auf, wobei gleichzeitig Anhydridbildung zwischen den beiden Oximidogruppen eintritt. Diese Verhältnisse erinnern mithin durchaus an die beim Phenylhydrazon des 1-Phenyl-3-methyl-4-ketopyrazolons gemachten Beobachtungen.

---

[1]) Ber. 30, 1159—1166; Gazz. chim. ital. 27, II, 70—82. — [2]) Ber. 28, 2731—2734. — [3]) Daselbst.

Eine Reihe substituirter Phenylhydrazone des Methylisoxazolons zeigte ganz ähnliche Eigenschaften. *Dd.*

Die Condensationsproducte des Methylisoxazolons (aus dem Acetessigesteroxim) mit einer Reihe von Aldehyden und Ketonen beschrieben R. Schiff und M. Betti[1]). Zu ihrer Darstellung geht man am besten direct vom Acetessigester aus, der mit einer concentrirten wässerigen Hydroxylaminchlorhydratlösung und einem Molekül Anilin versetzt wird. Es entsteht unter Selbsterwärmung eine klare Lösung, die auf Zusatz von 1 Mol. des aromatischen Aldehyds und des gleichen Volums 20 proc. Salzsäure beim Erwärmen auf dem Wasserbade bald zu einer krystallinischen Masse der Aldehydverbindung erstarrt. Auf diese Weise könnten Benzaldehyd, substituirte Benzaldehyde, Zimmtaldehyd, Furfurol, sowie Aceton zur Reaction gebracht werden. Die entstehenden Aldehydverbindungen von der Zusammensetzung:

$$\begin{array}{l} \quad\;\; N-O-CO \\ \quad\;\; \| \qquad\quad | \\ CH_3-C\text{———}C=CHR \end{array}$$

werden durch Kochen mit Natronlauge in der Weise verändert, dafs 2 Mol. unter Austritt von 1 Mol. Aldehyd sich zu einer Bisverbindung der Formel $C_8H_4NO_2-CH(R)-C_3H_4NO_2$ vereinigen. *Dd.*

P. Rabe. Beitrag zur Kenntnifs der Isoxazolone[2]). — Nach Untersuchungen des Verfassers reagirt das Phenylisoxazolon vom Schmelzp. 152° mit Benzoylchlorid und Natronlauge oder auch mit Benzoylchlorid und Pyridin in Benzollösung unter gleichzeitiger Bildung von zwei isomeren Benzoylderivaten, welche vorläufig als α- und β-Benzoylphenylisoxazolon bezeichnet werden. Das *α-Benzoylphenylisoxazolon*, $C_{16}H_{11}NO_3$, wird am besten durch Benzoylirung des Phenylisoxazolons nach der Schotten-Baumann'schen Methode gewonnen und das Gemisch der beiden entstehenden Isomeren durch Umkrystallisiren des Reactionsproductes aus absolutem Alkohol getrennt, wobei meist reines α-Benzoylderivat auskrystallisirt. Durch fractionirtes Ausfällen der Mutterlauge mit Wasser lassen sich noch weitere Mengen der α-Verbindung ausfällen. In den letzten Fällungen ist die leichter lösliche β-Verbindung enthalten, welche bei der Benzoylirung des Phenylisoxazolons mit Benzoylchlorid und Pyridin in Benzollösung als Hauptproduct entsteht. Das *α-Benzoylphenylisoxazolon* ist unlöslich in Wasser, schwer löslich in absolutem Alkohol, löslich in Aether und Benzol und krystallisirt aus Alkohol in feinen,

[1]) Gazz. chim. ital. 27, II, 206—210. — [2]) Ber. 30, 1614—1617.

weifsen, bei 161° schmelzenden Nadeln. Es löst sich weder in Säuren, noch in Alkalien, und wird durch Kochen mit verdünntem Alkohol langsam, durch Kochen mit alkoholischem Kali rasch verseift. Beim Behandeln desselben mit Phenylhydrazin in Eisessiglösung wird die Benzoylgruppe quantitativ abgespalten unter Bildung von symmetrischem Benzoylphenylhydrazin vom Schmelzp. 168° und Phenylisoxazolon. Durch Jodmethyl wird es weder bei gewöhnlicher Temperatur noch bei 100° verändert. Das *β-Benzoylphenylisoxazolon*, $C_{16}H_{11}NO_3$, wird am besten durch Behandeln von 1 Mol. Phenylisoxazolon mit 1 Mol. Benzoylchlorid und Pyridin in Benzollösung gewonnen. Nach dem Abfiltriren des ausgeschiedenen salzsauren Pyridins und Abdestilliren des Benzols wird das so erhaltene β-Benzoylphenylisoxazolon durch Umkrystallisiren aus absolutem Alkohol gereinigt. In der Mutterlauge läfst sich durch fractionirtes Ausfällen mit Wasser in den letzten Fractionen das α-Isomere nachweisen. Das *β-Benzoylphenylisoxazolon* ist in den verschiedenen Lösungsmitteln erheblich leichter löslich wie das α-Isomere, in Wasser ist es, ebenso wie die α-Verbindung, unlöslich. Als absolutem Alkohol krystallisirt es in weifsen, prismatischen, bei 115° schmelzenden Nadeln. In seinem chemischen Verhalten gleicht es vollständig dem α-Isomeren und wird auch, wie dieses, von Jodmethyl weder bei gewöhnlicher Temperatur noch bei 100° verändert. *Wt.*

Hanriot und Reynaud. Sur les isoxazolons[1]). — Behandelt man das Brommethylisoxazolon, das folgende Constitution besitzt:

```
            CO
          /    \
CH3—C—Br   O
       |          |
C2H5C———N
```

mit Kali, so entsteht unter Umlagerung folgende Verbindung:

```
         COOR
        /
CH3C———O
      |        |
C2H5C===N
```

Verseift man diesen Ester, so wird Kohlendioxyd abgespalten. Das so erhaltene Methyläthylketoloxim giebt mit concentrirten Säuren Hydroxylamin und Methyläthyldiketon, $CH_3COCOC_2H_5$, neben verschiedenen Reductionsproducten. *Bru.*

St. v. Niementowsky[2]) beschrieb, im Anschlufs an frühere Mittheilungen über Anhydrobasen aus aromatischen Diaminen und

---

[1]) Bull. soc. chim. [3] 17, 642—643. — [2]) Ber. 30, 3062—3071.

Amidophenolen, eine Reihe von hierher gehörigen Verbindungen, die er durch Erhitzen des salzsauren o-Diamins mit dem entsprechenden Säureamid oder Säureester darstellte. Die betreffenden Körper sind zum Theil schon früher in ähnlicher Weise gewonnen worden. Einiges Interesse verdienen die vom β-o-Amidophenylbenzimidazol,

$$C_6H_4<{}^{N}_{NH}>C-C_6H_4(NH_2),$$

sich ableitenden Verbindungen, die bei Verwendung von o-Amidobenzamid und dessen Homologen resultiren. Es sind farblose, schön krystallisirte, meist einsäurige Basen, deren Verhalten vielfach an die o-Diamine erinnert. So wird das o-Amidophenylbenzimidazol (Schmelzp. 211°) durch salpetrige Säure unter erneutem Ringschlufs in ein gelb gefärbtes Azoimid, durch Erhitzen mit Säureanhydriden in ähnlicher Weise in cyklische Verbindungen übergeführt, deren genauere Beschreibung folgen soll. *Dd.*

Frühere Angaben ergänzend, theilte M. Z. Jovitschitsch[1]) mit, dafs bei der Einwirkung von Hydroxylamin auf Isonitrosoacetessigester neben dem früher beschriebenen normalen Reactionsproduct, dem Oximidomethylisoxazolon, in erheblicher Menge ein Isoxazolonderivat der Zusammensetzung $C_6H_9N_3O_3$ sich bildet. Seine Entstehung ist auf das intermediäre Auftreten von Isonitrosoaceton zurückzuführen. Aus letzterem schon früher erhalten, ist die Verbindung vor Kurzem als 1-Methyl-3-oximidoäthyl-2-isoxazolonoxim von Scholl[2]),

$$CH_3-C(NOH)-CH-C{=}NOH, \quad \text{(ring: CH–O–N–C(–CH}_3\text{)–C)}$$

erkannt worden. *Dd.*

S. Ruhemann. Ueber die Einwirkung von Hydroxylamin auf den Dicarboxylglutaconsäureester[3]). — Dicarboxylglutaconsäureester, $(CO_2C_2H_5)_2C:CH.CH(CO_2C_2H_5)_2$, wird durch Hydroxylamin in Malonsäureester und einen Körper gespalten, welchem Verfasser den Namen Pyroxoloncarbonsäureester (III.) ertheilt, indem er ihn von einem dem Isoxazolon (I.) isomeren Pyroxolon (II.) ableitet:

$$\text{I. } \begin{matrix} CH_2-CO \\ CH-\,N \end{matrix}>O \qquad \text{II. } \begin{matrix} CH-CO \\ CH-O \end{matrix}>NH \qquad \text{III. } \begin{matrix} CO_2C_2O_5.C-CO \\ CH-O \end{matrix}>NH.$$

---

1) Ber. 30, 2421. — 2) Dieser JB., S. 2422. — 3) Ber. 30, 1083—1087.

Der Pyroxoloncarbonsäureester schmilzt bei 161°, giebt mit Eisenchlorid tiefrothe Färbung und besitzt stark saure Eigenschaften, indem er Lackmus röthet, aus Carbonaten Kohlensäure freimacht und die Nitrate und Sulfate der Schwermetalle fällt. Das Silbersalz des Esters giebt mit Jodmethyl bei 100° Methylpyroxoloncarbonsäureester, der durch Kochen mit Kalilauge unter Bildung von Methylamin und Malonsäure zersetzt wird:

```
CO2C2H5C—CO\
       ||    >NCH3 + 3H2O = (CO2H)2CH2 + CO2 + C2H6O + NH2CH3,
       CH—O/
```

$$CO_2C_2H_5C(CO)(CH{-}O)NCH_3 + 3H_2O = (CO_2H)_2CH_2 + CO_2 + C_2H_6O + NH_2CH_3,$$

eine Zersetzung, die für die angenommene Formel beweisend sein soll. *Schr.*

S. Ruhemann. Notiz über die Einwirkung von Hydroxylamin auf den Dicarboxylglutaconsäureester[1]). — Verfasser hat in einer früheren Mittheilung[2]) einen Körper beschrieben, den er bei Einwirkung von Hydroxylamin auf Dicarboxylglutaconsäureester erhielt, er stellte daselbst die Constitutionsformel

```
COOC2H5.C———CO
        ..   .
        CH—O—NH
```

auf und bezeichnete den Körper als Pyroxoloncarbonsäureester. Verfasser sieht sich durch die Arbeiten von Uhlenhuth[3]), Rabe[4]) und besonders von Claisen und Haase[5]), welche letzteren denselben Körper aus Aethoxymethylenmalonsäureester und Hydroxylamin erhielten, veranlafst, seine erste Formel aufzugeben und durch die eines Isoxazoloncarbonsäureesters

```
COOC2H5.C————CO
        ..    .
        CH—NH—O
```

zu ersetzen. *Schr.*

M. Oesterreich[6]) untersuchte das Verhalten des 1-5-Dimethyloxazols[7]) (aus Acetamid und Chloraceton) gegen Oxydations- und Reductionsmittel. Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung verwandelt die Base in eine Monocarbonsäure vom Schmelzp. 287 bis 288°, die in Wasser, Alkohol und Aether leicht löslich ist. Bei der Behandlung mit Natrium und Alkohol werden 4 At. Wasserstoff aufgenommen, ohne dafs eine Sprengung des Ringes einzutreten scheint. Das entstehende Dimethyloxazolidin ist eine piperidinähnliche Base vom Siedep. 159°, von ihren Salzen ist das Platinat (Zersetzungspunkt 180°) und das schwer lösliche Pikrat

[1]) Ber. 30, 2031—2032. — [2]) Vgl. vorstehendes Referat. — [3]) Dieser JB., S. 2419. — [4]) Dieser JB., S. 2430. — [5]) Dieser JB., S. 2428. — [6]) Ber. 30, 2254—2260. — [7]) Vgl. Schuftan, Ber. 28, 3070.

(Schmelzp. 103°) charakteristisch, ihre Benzoylverbindung krystallisirt aus Alkohol in weifsen Blättchen vom Schmelzp. 105°. Eine ausführliche krystallographische Studie über das Andreocci'sche Phenylmethylpyrrodiazolon und seine Abkömmlinge brachte F. Millosevich[1]). *Dd.*

Triazole und Tetrazole.

A. Pinner. Ueber die Einwirkung von Hydrazin auf Imidoäther[2]). — Verfasser giebt in dieser Abhandlung ausführlich die Resultate von Versuchen, die zum Theil bereits früher[3]) publicirt worden sind. Bei der Einwirkung von Hydrazin auf Imidoäther sind fafsbare Körper nur in der aromatischen Reihe erhalten worden. Das Studium der Reactionen ist dadurch erschwert gewesen, dafs meist alle entstehenden Körper gleichzeitig auftreten und so die Isolirung der einzelnen Individuen schwierig war. Wie aus Ammoniak und Imidoäther die Amidine, so entstehen auch mit Hydrazin zunächst entsprechende Körper, welche daher Hydrazidine genannt werden:

$$RC\begin{matrix}\nearrow NH \\ \searrow OC_2H_5\end{matrix} + NH_2.NH_2 = RC\begin{matrix}\nearrow N.NH_2 \\ \searrow NH_2\end{matrix} + C_2H_5OH;$$

dabei ist anzunehmen, dafs sich vorerst ein Additionsproduct von Imidoäther und Hydrazin bildet, das sodann Alkohol abspaltet. Verfasser bevorzugt aus verschiedenen Gründen die oben gegebene Formulirung der Hydrazidine vor der nach der Bildungsweise ebenfalls möglichen:

$$RC\begin{matrix}\nearrow NH.NH_2 \\ \searrow NH\end{matrix}.$$

Alle anderen Producte, die bei der Einwirkung von Hydrazin auf Imidoäther auftreten, sind als Umwandlungsproducte der Hydrazidine zu betrachten; sie gehören gröfstentheils in das Gebiet der heterocyklischen Verbindungen. 1. Beim Schütteln der alkalischen Lösungen der Hydrazidine mit Benzoylchlorid erhält man Benzoylverbindungen der Formel

$$RC\begin{matrix}\nearrow N-NH_2 \\ \searrow NH-COC_6H_5\end{matrix} \text{ oder besser } RC\begin{matrix}\nearrow N-NH_2 \\ \searrow N{=}C(OH)C_6H_5\end{matrix},$$

---

[1]) Accad. dei Lincei Rend. [5] 6, II, 337—344. Vgl. auch dazu Inaug.-Dissert. von E. Winkler, Jena 1895. — [2]) Ann. Chem. 297, 221—271. — [3]) Ber. 26, 2126; 27, 984; 28, 465; 30, 1871.

die leicht unter Wasserabspaltung in Triazole

$$RC\begin{matrix}\nearrow N-NH \\ \searrow N=CC_6H_5\end{matrix}$$

übergehen. Beim Kochen mit Essigsäureanhydrid entstehen sogleich acetylirte Triazole. 2. Mit Aldehyden vereinigen sich die Hydrazidine unter Wasserabgabe zu Alkylidenverbindungen der Formel

$$RC\begin{matrix}\nearrow N-NH_2 \\ \searrow N=CHR^1\end{matrix};$$

in der Naphtyl- und Phenylreihe sind auch Verbindungen mit 2 Mol. Formaldehyd von der Formel

$$RC\begin{matrix}\nearrow N-N=CH_2 \\ \searrow N=CH_2\end{matrix}$$

erhalten worden. 3. Mit salpetriger Säure geben die Hydrazidine Tetrazole:

$$RC\begin{matrix}\nearrow N-NH_2 \\ \searrow NH_2\end{matrix} + NO_2H = RC\begin{matrix}\nearrow N-N \\ \searrow NH-N\end{matrix} + 2H_2O.$$

4. Mit überschüssigem Imidoäther vereinigen sich die Hydrazidine unter Alkoholabspaltung zu Dihydrazidinen:

$$RC\begin{matrix}\nearrow N-NH_2 \\ \searrow NH_2\end{matrix} + \begin{matrix}NH\searrow \\ C_2H_5O\nearrow\end{matrix}CR = RC\begin{matrix}\nearrow N-N\searrow \\ \searrow NH_2\ H_2N\nearrow\end{matrix}CR + C_2H_5OH;$$

auf diese Weise können auch gemischte Dihydrazidine dargestellt werden. Die Dihydrazidine zersetzen sich beim Erhitzen, besonders leicht in saurer Lösung, unter NH_3-Abspaltung zu Triazolen. Mit salpetriger Säure geben sie in essigsaurer Lösung Tetrazole unter Abspaltung von Säurenitril:

$$RC\begin{matrix}\nearrow N-N\searrow \\ \searrow NH_2\ H_2N\nearrow\end{matrix}CR + NO_2H = RC\begin{matrix}\nearrow N-N \\ \searrow NH-N\end{matrix} + NC.R + 2H_2O.$$

Dagegen entstehen in salzsaurer Lösung unter Ersatz der beiden Amidgruppen durch Hydroxyle und darauf folgende Wasserabspaltung sogenannte Diazoxole:

$$RC\begin{matrix}\nearrow N-N\searrow \\ \searrow O\nearrow\end{matrix}CR.$$

5. Bei Gegenwart von etwas freiem Hydrazin erleiden die Hydrazidine eine Selbstzersetzung, indem sich unter Abspaltung von Ammoniak Dihydrotetrazine bilden:

$$a)\quad 2RC\left\langle\begin{matrix}N{-}NH_2\\ NH_2\end{matrix}\right. + NH_2.NH_2 = RC\left\langle\begin{matrix}N.NH_2 & H_2N.N\\ NH{-}{-}{-} & {-}{-}{-}NH\end{matrix}\right\rangle CR + 2NH_3;$$

$$b)\quad RC\left\langle\begin{matrix}N.NH_2 & H_2N.N\\ NH{-}{-}{-} & {-}{-}{-}NH\end{matrix}\right\rangle CR = RC\left\langle\begin{matrix}N{-}{-}{-}N\\ NH{-}NH\end{matrix}\right\rangle CR + NH_2.NH_2.$$

Die Dihydrotetrazine werden schon durch den Sauerstoff der Luft unter Verlust von zwei H-Atomen zu Tetrazinen

$$RC\left\langle\begin{matrix}N{-}N\\ N{=}N\end{matrix}\right\rangle CR$$

oxydirt, die durch ihre intensiv rothe Farbe leicht kenntlich sind. Durch concentrirte Säuren werden die Dihydrotetrazine zum Theil in die isomeren Isodihydrotetrazine der Formel

$$RC\left\langle\begin{matrix}NH{-}N\\ N{-}NH\end{matrix}\right\rangle CR$$

umgelagert, welche nicht mehr oxydirbar sind, zum Theil aber unter Abspaltung der Hydrazogruppe in Diazoxole (s. oben) umgewandelt. Durch Reductionsmittel werden die Dihydrotetrazine in Triazole übergeführt. 6. Bei Gegenwart freien Alkalis endlich werden die Hydrazidine unter Mitwirkung des Luftsauerstoffs zu Dihydrotriazolen zersetzt:

$$2RC\left\langle\begin{matrix}N{-}NH_2\\ NH_2\end{matrix}\right. + O = RC\left\langle\begin{matrix}N{-}NH\\ NH\end{matrix}\right\rangle CR + N_2 + NH_3 + H_2O.$$

Die Bildung der letzteren verläuft äufserst langsam. Sie geben mit Essigsäureanhydrid Diacetylverbindungen; durch Erhitzen mit Säuren werden sie in Carbonsäuren und Aldehydazine, RC=N.N=CHR, zersetzt. Benzenylhydrazidin,

$$C_6H_5C\left\langle\begin{matrix}N{-}NH_2\\ NH_2\end{matrix}\right.,$$

ist in reinem Zustande nicht erhalten worden, da es sich leicht zersetzt. (Bildung von Diphenyldihydrotetrazin und Diphenyldihydrotriazol.) Sein Platindoppelsalz, gelbe, schwer lösliche Prismen, und Pikrat, Schmelzp. 163°, werden aus der das Benzenylhydrazidin enthaltenden rohen Mutterlauge erhalten, welche bei mehrtägigem Stehen der Lösungen von 1 Mol. Imidoäther und 1½ Mol. Hydrazin resultirt. Aus dieser Mutterlauge wird auch durch Schütteln mit Benzoylchlorid und Alkali das Benzoylbenzenylhydrazidin, $C_6H_5C(NH_2):NN:C(OH)C_6H_5$, erhalten, welches aus Spiritus in farblosen, glänzenden Prismen krystallisirt. Es besitzt keinen eigenen Schmelzpunkt, sondern geht beim Erhitzen unter Wasser-

abspaltung in Diphenyltriazol (s. unten) über. Bei der Behandlung mit Natriumnitrit in saurer Lösung wird das Benzoylbenzenylhydrazidin in das bei 140° schmelzende Diphenyldiazoxol übergeführt:

$$C_6H_5C\begin{matrix}\diagup NH_2\ \ HO\diagdown \\ \diagdown N-\quad N\diagup\end{matrix}CC_6H_5 + NO_2H = C_6H_5C\begin{matrix}\diagup O\diagdown \\ \diagdown N-N\diagup\end{matrix}CC_6H_5 + N_2 + 2H_2O.$$

Aus Benzenylhydrazidin (2 Mol.) und Glyoxal (1 Mol.) wurde Glyoxalen-di-benzenylhydrazidin,

$$C_6H_5C\begin{matrix}\diagup NH_2 \qquad\qquad\qquad\qquad H_2N\diagdown \\ \diagdown N.N{=}CH.CH{=}N.N\diagup\end{matrix}CC_6H_5,$$

erhalten, gelbe, glänzende Nadeln vom Schmelzp. 220°. Mit Natriumnitrit in saurer Lösung bildet das Benzenylhydrazidin Phenyltetrazol,

$$C_6H_5C\begin{matrix}\diagup NH-N \\ \qquad\quad \cdot\cdot \\ \diagdown O-\!\!-N\end{matrix},$$

die Lossen'sche Phenyltetrazotsäure, welche aus Weingeist in Nadeln krystallisirt, die bei 215° unter Rothfärbung und tiefgreifender Zersetzung schmelzen. Das Dibenzenylhydrazidin,

$$C_6H_5C\begin{matrix}\diagup NH_2\ \ H_2N\diagdown \\ \diagdown N-\!\!-\!\!-\!\!-N\diagup\end{matrix}CC_6H_5,$$

ist wegen seiner Schwerlöslichkeit leicht zu isoliren; es scheidet sich beim Stehen einer Mischung von Hydrazinsulfat ($1^1/_2$ Mol.), Kalihydrat und Imidoäther (2 Mol.) neben Kaliumsulfat aus und wird aus dem Niederschlag durch Extraction mit Aceton gewonnen; hellgelbe Blättchen aus Weingeist, die bei 203° schmelzen, oberhalb dieser Temperatur findet Zersetzung statt. Chlorhydrat, $C_{14}H_{14}N_4 . 2HCl$; Nitrat, $C_{14}H_{14}N_4 . 2NO_3H$, Schmelzp. 114°; Pikrat, $C_{14}H_{14}N_4 . 2C_6H_3N_2O_7$, Schmelzp. gegen 220°. Bei der Behandlung des Dibenzenylhydrazidins mit Natriumnitrit in essigsaurer Lösung entsteht, nach dem oben ausgeführten Schema, Phenyltetrazol und Benzonitril; dagegen wird in salzsaurer Lösung zunächst unter Ersatz einer NH_2-Gruppe durch OH salzsaures Benzoylbenzenylhydrazidin (s. oben) gebildet, welches weiterhin unter Zwischenbildung einer unbeständigen Nitrosoverbindung in Diphenyldiazoxol (s. oben) übergeführt wird. Das Dibenzenylhydrazidin ist gegen Alkalien sehr beständig, dagegen geht es beim Erwärmen mit Säuren leicht in Diphenyltriazol,

$$C_6H_5C\begin{matrix}\diagup NH\diagdown \\ \diagdown N-N\diagup\end{matrix}CC_6H_5,$$

über; letzteres entsteht auch beim Erhitzen des Dibenzenylhydrazidins sowie des Benzoylbenzenylhydrazidins für sich. Es bildet bei 193° schmelzende Prismen, giebt beim Acetyliren Acetyldiphenyltriazol, $C_{14}H_{10}N_3 . C_2H_3O$, Schmelzp. 105°, das auch beim Acetyliren des Dibenzenyl- und Benzoylbenzenyl-hydrazidins entsteht; Diphenyltriazolsilber, $C_{14}H_{10}N_3Ag$, schmilzt bei 250° unter Zersetzung, es fällt beim Vermischen der alkoholischen, neutralen Lösungen des Triazols mit Silbernitrat; werden die Lösungen angesäuert, so fällt Di-diphenyltriazolsilber, $(C_{14}H_{10}N_3)_2Ag$. Diphenyldihydrotetrazin,

$$C_6H_5C\left\langle\begin{matrix}NH-NH\\N\text{———}N\end{matrix}\right\rangle CC_6H_5,$$

bildet sich, wie oben dargelegt wurde, durch Selbstzersetzung des Benzenylhydrazidins bei Gegenwart von etwas freiem Hydrazin. Es scheidet sich aus, wenn man die Mischung der Lösungen von $1^1/_2$ Mol. Hydrazin und 1 Mol. Benzimidoäther nach 24 stündigem Stehen eindampft. Es färbt sich durch oberflächliche Oxydation zum Tetrazin leicht roth, aus Aceton krystallisirt es in orangefarbenen Nadeln, die sich bei 160° roth färben und unter Uebergang in das Tetrazin bei 192° schmelzen. Beim Acetyliren giebt das Dihydrotetrazin ein Diacetylderivat, $C_{14}H_{10}N_4(C_2H_3O)_2$, Schmelzp. 228 bis 229°, mit Jodmethyl ein Jodmethylat, $C_{14}H_{10}N_4 . CH_3J$, Schmelzp. 128° unter Zersetzung. Durch Reduction mit Zinkstaub in Eisessig oder Natrium in Alkohol geht das Diphenyldihydrotetrazin in Diphenyltriazol über (s. oben). Beim Kochen des Diphenyldihydrotetrazins mit concentrirter Salzsäure wird es zum Theil in Diphenylisodihydrotetrazin,

$$C_6H_5C\left\langle\begin{matrix}NH-N\\N-NH\end{matrix}\right\rangle CC_6H_5,$$

übergeführt, das in heifser Salzsäure löslich ist, zum Theil unter Abspaltung von Hydrazin in Diphenyldiazoxol (s. oben) umgewandelt, das sich in Salzsäure nicht löst. Das Diphenylisodihydrotetrazin schmilzt bei 258°, giebt ein Mono- und ein Diacetylderivat, Schmelzp. 267 und 215°, ein Jodmethylat, das bei 150° unter Zersetzung schmilzt; es läfst sich nicht mehr zum Tetrazin oxydiren. Das Diphenyldiazoxol krystallisirt aus Alkohol in Blättchen oder Nadeln, letztere sind wasserhaltig, schmilzt bei 140° und giebt in alkoholischer Lösung mit Silbernitrat einen Niederschlag $C_{14}H_{10}N_2O . AgNO_3$, Schmelzp. 275° unter Zersetzung. Diphenyltetrazin,

$$C_6H_5C\left\langle\begin{matrix}N-N\\N=N\end{matrix}\right\rangle CC_6H_5,$$

wird am besten durch Stehenlassen einer Lösung des Diphenyldihydrotetrazins an der Luft erhalten. Es bildet blaurothe, flache Prismen vom Schmelzp. 192°, ist beständig gegen Säuren; durch Kochen mit alkoholischer Kalilauge wird es zersetzt in Stickstoff und Benzoylbenzylidenhydrazin, Schmelzp. 206°:

$$C_6H_5.C\begin{matrix}\diagup N-N \diagdown \\ \diagdown N=N \diagup\end{matrix}C.C_6H_5 + H_2O = C_6H_5.C\begin{matrix}\diagup OH \quad H \diagdown \\ \diagdown N-N \diagup\end{matrix}C.C_6H_5 + N_2.$$

Diphenyldihydrotriazol,

$$C_6H_5.C\begin{matrix}\diagup NH \diagdown \\ \diagdown N-NH \diagup\end{matrix}CH.C_6H_5,$$

wird gewonnen, indem man die rohe Mutterlauge, welche das Benzenylhydrazidin enthält (s. oben), mit Aether ausschüttelt, dem ätherischen Auszuge die Base durch Schütteln mit Salzsäure entzieht, die salzsaure Lösung alkalisch macht, an der Luft stehen läſst und von Zeit zu Zeit die ausgeschiedenen Krystalle des Dihydrotriazols abfiltrirt. Letzteres schmilzt bei 127°; es besitzt stark basische Eigenschaften: Chlorhydrat, $C_{14}H_{13}N_3.HCl$, Nitrat, $C_{14}H_{13}N_3.NO_3H + 2H_2O$; Diacetylderivat, $C_{14}H_{11}N_3(C_2H_3O)_2$, Schmelzp. 95°. Beim Erhitzen mit Salzsäure wird das Diphenyldihydrotriazol zersetzt in Benzoësäure, Ammoniak und Benzylidenhydrazin:

$$C_6H_5C\begin{matrix}\diagup NH \diagdown \\ \diagdown N-NH \diagup\end{matrix}CHC_6H_5 + 2H_2O = C_6H_5CO_2H + NH_3 + H_2N.N:CH.C_6H_5;$$

das Benzylidenhydrazin geht aber weiterhin in Benzalazin, $C_6H_5CH:N.N:CHC_6H_5$, über. *Wy.*

A. Pinner. Ueber die Einwirkung von Hydrazin auf Imidoäther[1]). (Fortsetzung.) — *Derivate des p-Tolenylimidoäthers.* p-Tolenylhydrazidin,

$$CH_3C_6H_4C\begin{matrix}\diagup NH_2 \\ \diagdown NNH_2\end{matrix},$$

ist leichter isolirbar als das Benzenylhydrazidin; es bildet Krystalle, welche bei 75 bis 77° unter Zersetzung schmelzen; von Salzen wurden dargestellt das Carbonat, $(C_8H_{11}N_3)_2CO_3H_2$, Pikrat, Schmelzp. 162°, Chlorhydrat, Nitrat und Benzoat. Durch Vereinigung des Tolenylhydrazidins mit Aldehyden wurden erhalten: Benzylidentolenylhydrazidin, $C_7H_7C(NH_2):N.N:CHC_6H_5$, Schmelzp. 154°, Dimethylentolenylhydrazidin, $C_7H_7C(N:CH_2):N.N:CH_2$,

[1]) Ann. Chem. 298, 1—53; vgl. vorstehendes Referat.

Schmelzp. 192°, Glyoxalenditolenylhydrazidin, $[C_7H_7C(NH_2):N.N:CH-]_2$, Schmelzp. 252°. Benzoyltolenylhydrazidin, $C_7H_7C(NH_2):N.N:C(OH)C_6H_5$, geht beim Erhitzen in das bei 170° schmelzende Phenyltolyltriazol,

$$C_7H_7C\begin{matrix}\diagup NH \diagdown \\ \diagdown N{-}N \diagup\end{matrix}CC_6H_5,$$

über; ebenso giebt das Tolenyltoluylhydrazidin: Ditolyltriazol, Schmelzp. 248°, dessen Acetylverbindung bei 128 bis 130° schmilzt. Beim Kochen des Tolenylhydrazidins mit Essigsäureanhydrid entsteht Tolylmethylacetyltriazol,

$$C_7H_7C\begin{matrix}\diagup N(C_2H_3O) \diagdown \\ \diagdown N{-}{-}{-}N \diagup\end{matrix}CCH_3,$$

Schmelzp. 112°. Mit Natriumnitrit und Salzsäure liefert Tolenylhydrazidin: Tolyltetrazol, $(C_7H_7)CN_4H$, Schmelzp. 234°, das auch aus dem Hydrazidinchlorhydrat mittelst Diazobenzolchlorid entsteht; beim Kochen mit Essigsäureanhydrid wird das Tolyltetrazol zersetzt unter Bildung von Stickoxydul (?) und Acettolenylamidin. Tolenylbenzenylhydrazidin,

$$C_7H_7C\begin{matrix}\diagup NH_2 \quad H_2N \diagdown \\ \diagdown N{-}{-}{-}N \diagup\end{matrix}CC_6H_5,$$

aus Tolenylhydrazidin und Benzimidoäther, geht beim Schmelzen unter NH_3-Abspaltung in Phenyltolyltriazol über. Ditolenylhydrazidin, $[C_7H_7C(NH_2)N=]_2$, von welchem ein Chlorhydrat und Nitrat, sowie das Platin- und Golddoppelsalz dargestellt wurden, liefert ebenso Ditolyltriazol. Gegen salpetrige Säure verhält sich das Ditolenylhydrazidin wie Dibenzenylhydrazidin (vergl. d. vor. Ref.): in essigsaurer Lösung entsteht Tolyltetrazol und Tolunitril, in salzsaurer Lösung wird zunächst Toluyltolenylhydrazidin, mit mehr Natriumnitrit ein Nitrosotoluyltolenylhydrazidin, $C_7H_7C(NH.NO):N.N:C(OH)C_7H_7$, und Ditolyldiazoxol gebildet. Ditolyldihydrotetrazin,

$$C_7H_7C\begin{matrix}\diagup NH{-}NH \diagdown \\ \diagdown N{-}{-}N \diagup\end{matrix}CC_7H_7,$$

entspricht in Darstellungsweise und Verhalten völlig der Phenylverbindung (vergl. d. vor. Ref.); es schmilzt bei 235°, giebt durch Reduction Ditolyltriazol, beim Kochen mit Salzsäure Ditolylisodihydrotetrazin, Schmelzp. 295°, und Ditolyldiazoxol,

$$C_7H_7C\begin{matrix}\diagup O \diagdown \\ \diagdown N{-}N \diagup\end{matrix}CC_7H_7,$$

Schmelzp. 233 bis 234°, das auch in besserer Ausbeute beim Kochen des Ditolyldihydrotetrazins mit alkoholischer Kalilauge entsteht. Durch Oxydation mit Eisenchlorid wird das Dihydrotetrazin zu Ditolyltetrazin, dunkelrothe, blaustichige Nadeln, Schmelzp. 233°, oxydirt; die Zersetzung des letzteren mit Kalilauge ist derjenigen des Diphenyltetrazins analog. Ditolyldihydrotriazol, Schmelzp. 161°, Diacetylverbindung, Schmelzp. 117°, enspricht ebenfalls in Bildungsweise und Verhalten dem Diphenyldihydrotriazol (s. oben). *Derivate des Phenylacetimidoäthers* (untersucht von C. Goebel): Das Phenylacethydrazidin ist nicht darstellbar, vielmehr geht es sogleich entweder in das Dihydrazidin oder das Dihydrotetrazin über; auch ein Dihydrotriazol war aus diesem Imidoäther nicht erhältlich. Diphenylacethydrazidin, $[C_6H_5CH_2.C(NH_2)N=]_2$, gelbliche Blättchen, Schmelzp. 153°, bildet ein schwer lösliches Chlorhydrat und Nitrat, giebt beim Kochen mit Eisessig Dibenzyltriazol, $(C_6H_5CH_2)_2C_2N_3H$, Schmelzp. 147°. Dibenzyldihydrotetrazin, $C_6H_5CH_2C(NH):N-N:(NH)C.CH_2C_6H_5$, Schmelzp. 158 bis 160°, giebt beim kurzen Erwärmen mit Salzsäure Dibenzylisodihydrotetrazin, Schmelzp. 162°, und daneben durch Zersetzung Diphenylacethydrazid, $C_6H_5CH_2.CONHNHCO.CH_2C_6H_5$; die Diacetylverbindung des Isodihydrotetrazins, Schmelzp. 93°, wird sowohl aus letzterem als auch aus dem Dihydrotetrazin mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat erhalten. Dibenzyltetrazin, Schmelzp. 74°, entsteht leicht aus dem Dihydrotetrazin durch Oxydation. *Derivate des Phenyloxacetimidoäthers* (bearbeitet von J. Colman): Der aus dem Mandelsäurenitril darstellbare Imidoäther ergab weder ein faſsbares Mono- noch ein Dihydrazidin, und von deren Umwandlungsproducten konnte nur das Di-oxybenzyl-dihydrotetrazin,

$$C_6H_5CH(OH).C\begin{matrix}\diagup NH-NH \diagdown \\ \diagdown N---N \diagup\end{matrix}C.CH(OH)C_6H_5,$$

Schmelzp. 193°, erhalten werden, welches ein bei 203° schmelzendes Tetraacetylderivat liefert. *Derivate des Furfurimidoäthers:* Das Furfurylhydrazidin, $C_4H_3O.C(NH_2):NNH_2$, wurde nur als Pikrat, Schmelzp. 164°, isolirt. Die Rohlösung giebt mit Benzaldehyd Benzylidenfurfurylhydrazidin, $C_4H_3O.C(NH_2):N.N:CHC_6H_5$, Schmelzp. 142°. Es wurde ferner nach den beschriebenen Methoden dargestellt: Furyltetrazol, $(C_4H_3O)CN_4H$, Schmelzp. 199°; Difurfurylhydrazidin, $[C_4H_3O.C(NH_2)N=]_2$, Difuryltriazol, $(C_4H_3O)_2.C_2N_3H$, Schmelzp. 185°, Acetylderivat, Schmelzp. 120° unter Zer-

setzung; Furoylfurfurylhydrazidin, $C_4H_3O.C(NH_2):N.N:C(OH)$ C_4H_3O; Difuryldihydrotetrazin, $(C_4H_3O)_2C_2N_4H_2$, Schmelzp. 208°, Diacetylverbindung, Schmelzp. 197°; Difurylisodihydrotetrazin, Schmelzp. 245°, Diacetylverbindung, Schmelzp. 166° — ein Diazoxol wurde nicht erhalten —; Difuryltetrazin, $(C_4H_3O)_2C_2N_4$, rothe Nadeln, Schmelzp. 195° und Difuryldihydrotriazol, $(C_4H_3O)_2$ $C_2N_3H_3$, Schmelzp. 200°, Diacetylderivat, Schmelzp. 138°. *Derivate des Naphtenylimidoäthers* (theilweise von Alfred Salomon dargestellt): β-Naphtenylhydrazidin, $C_{10}H_7C(NH_2):NNH_2$, läſst sich wegen seiner Schwerlöslichkeit in verdünntem Alkohol und seiner relativ geringen Zersetzlichkeit leicht isoliren; es bildet gelbliche, rhombische Blättchen, die sich beim Erhitzen zersetzen. Dimethylennaphtenylhydrazidin, $C_{10}H_7C(N:CH_2):N.N:CH_2$, schmilzt bei 277° unter Zersetzung, Benzyliden- und Cinnamylennaphtenylhydrazidin schmelzen bei 96 und 170°. Beim Kochen mit Essigsäureanhydrid allein wird das Naphtenylhydrazidin in Naphtoylhydrazid übergeführt, dagegen entsteht bei Gegenwart von Natriumacetat Naphtylmethylacetyltriazol, $(C_{10}H_7)(CH_3)C_2N_3(C_2H_3O)$, Schmelzp. 135°. β-Naphtyltetrazol, $(C_{10}H_7)CN_4H$, schmilzt bei 203° unter Zersetzung, es wurde das Ammonium-, Blei- und Silbersalz, sowie einige Aether dieses Körpers dargestellt: Methyläther, $(C_{10}H_7)$ $CN_4(CH_3)$, Schmelzp. 112°, Aethyläther, Schmelzp. 55°. Von Dihydrazidinen wurden dargestellt: Dinaphtenylhydrazidin, Benzenyl- und Tolenylnaphtenylhydrazidin, aus denen durch Erhitzen die betreffenden Triazole: Dinaphtyltriazol, Schmelzp. 222°, Phenyl- und Tolylnaphtyltriazol, Schmelzp. 217 und 190°, gewonnen wurden. Dinaphtyldihydrotetrazin, $(C_{10}H_7)_2C_2N_4H_2$, entsteht wegen der Schwerlöslichkeit und relativen Beständigkeit des Naphtenylhydrazidins in nur geringer Ausbeute; es schmilzt bei 246°, dem Schmelzpunkt des Tetrazins, seine Diacetylverbindung bei 210°. Wegen seiner Unlöslichkeit wird dies Dihydrotetrazin beim Kochen mit Salzsäure *nicht* verändert; durch Oxydation giebt es Dinaphtyltetrazin, $(C_{10}H_7)_2C_2N_4$, rothe Nadeln, Schmelzp. 246°, das beim Kochen mit alkoholischer Kalilauge zu Naphtylidennaphtoylhydrazid, $C_{10}H_7C(OH):N.N:CHC_{10}H_7$, Schmelzp. 230°, gespalten wird. Dinaphtyldihydrotriazol, $(C_{10}H_7)_2C_2N_3H_3$, ist das am leichtesten darstellbare Dihydrotriazol; es schmilzt bei 240° unter Zersetzung, beim Erhitzen mit Eisessig wird es in Naphtoësäure und Dinaphtalazin, $C_{10}H_7CH:N.N:CHC_{10}H_7$, Schmelzp. 162°, zersetzt; Diacetylderivat, $C_{22}H_{15}N_3(C_2H_3O)_2$, Schmelzp. 138°. *Derivate des p-Nitrobenzimidoäthers* (untersucht von F. Gradenwitz): Der bisher noch nicht dargestellte p-Nitrobenzimidoäther bildet bei 78°

schmelzende Nadeln; er giebt mit Ammoniak leicht p-Nitrobenzamidin, Schmelzp. 215°. p-Nitrobenzenylhydrazidin, $NO_2.C_6H_4C(NH_2):NNH_2$, aus einer Lösung von freiem Hydrazin und Imidoäther in Alkohol gewonnen, schmilzt bei 195° unter Aufschäumen. p-Nitrophenyltetrazol, $(NO_2.C_6H_3)CN_4H$, Schmelzp. 219°. Di-p-nitrobenzenylhydrazidin, $[NO_2C_6H_4C(NH_2)N=]_2$, geht beim Erhitzen in Di-p-nitrophenyltriazol, $(NO_2.C_6H_4)_2C_2N_3H$, Schmelzp. 257°, über, Acetylverbindung, Schmelzp. 237°. Di-p-nitrophenyldihydrotetrazin, $(NO_2.C_6H_4)_2C_2N_4H_2$, bildet rothe, bei 215° schmelzende Nadeln, die sich leicht zu dem Di-p-nitrophenyltetrazin, $(NO_2.C_6H_4)_2C_2N_4$, vom Schmelzp. 218° oxydiren. *Wy.*

J. Colman. Ueber die Einwirkung von Hydrazin auf Cumenylimidoäther [1]). — *Cumenylhydrazidin,*

$$C_3H_7.C_6H_4CH\left\langle\begin{matrix}NH_2\\N.NH_2\end{matrix}\right.,$$

findet sich in der Mutterlauge, welche man bei 24 stündigem Stehen der Lösungen von Cumenylimidoäther und Hydrazin erhält. Mit Natriumnitrit erhält man daraus *p-Isopropylphenyltetrazol*, $(C_3H_7.C_6H_4)CN_4H$, Schmelzp. 189°, Methylester, Schmelzp. 120 bis 122°. Der von der Lösung des Cumenylhydrazidins abfiltrirte Niederschlag enthält das *Dicumenylhydrazidin*, $[C_9H_{11}.C(NH_2):N-]_2$, Schmelzp. 193°, welches beim Kochen mit Eisessig *Di-isopropylphenyltriazol*, $(C_9H_{11})_2C_2N_3H$, Schmelzp. 210°, liefert. Ferner wurde noch isolirt das *Diisopropylphenyltetrazin*, $(C_9H_{11})_2C_2N_4$, rothe, bei 156 bis 157° schmelzende Blättchen. *Wy.*

E. L. Rinman. Ueber Ditriazolverbindungen aus dem Cyanphenylhydrazin und aus dem Cyanhydrazin [2]). — Um einen neuen Beweis der Formel des Cyanphenylhydrazins als Diphenyloxalhydrazidin, $[C_6H_5NHN:(NH_2)C-]_2$, zu erbringen, hat Verfasser Cyanphenylhydrazin durch Addition von Phenylhydrazin an Dicyanphenylhydrazin dargestellt, dessen Constitution bewiesen ist. Weiterhin hat Verfasser aus Cyanhydrazin und Ameisensäure beim Kochen Ditriazol erhalten, welchem, je nach der für das Cyanhydrazin angenommenen Constitution, die Formel:

$$\text{I. } CH\left\langle\begin{matrix}N=C-C=N\\ \cdot \quad \cdot \\ N-NH\;\; NH-N\end{matrix}\right\rangle CH \quad \text{oder II. } CH\left\langle\!\!\!\begin{matrix}N-C-C-N\\ \cdot\cdot \quad \cdot\cdot \\ NH-N\;\; N-NH\end{matrix}\right\rangle CH$$

zukommt. Ditriazol sublimirt über 300°, ist löslich in Alkalien und Säuren, schwer löslich in Wasser. Weitere Untersuchungen werden in Aussicht gestellt. *Schr.*

---

[1]) Ber. 30, 2010—2011. — [2]) Daselbst, S. 1193—1195.

Gerolamo Cuneo. Sul derivati dell' urazolo e sulla Tetracetilidrazine [1]). — Die Natur des Urazols als einbasische Säure ist wohl seiner zwischen zwei Carbonylen stehenden Imidogruppe zuzuschreiben. In die Hydrazingruppe lassen sich durch Behandlung mit Jodmethyl successive zwei Methylgruppen und durch Essiganhydrid zwei Acetylgruppen einführen. Die Producte besitzen noch den Säurecharakter des Urazols. Das Diacetylderivat kann eine dritte Acetylgruppe aufnehmen, welche aber ungemein leicht wieder abgespalten wird, so dafs die Entstehung des Triacetylderivats leicht übersehen wird und dasselbe nur unter besonderen Vorsichtsmafsregeln gewonnen werden kann. Unter solchen gelang es Verfasser auch, das Diacetylphenylurazol zu erhalten, während Pinner [2]) nur ein Monoacetylproduct des Phenylurazols beschrieben hat. Verfasser hält die leichte Abspaltbarkeit eines Acetyls aus dem Triacetylurazol und dem Diacetylphenylurazol für einen Beweis, dafs die Basicität der zwischen den Carbonylen sitzenden Imidogruppe des Urazols geringer ist, als die der beiden anderen. Bei Gelegenheit der Versuche, das Triacetylurazol darzustellen, wurde durch eine Spaltung des Urazols das Tetracetylhydrazin, $(CH_3CO)_2=N-N=(CO-CH_3)_2$, gewonnen, das auch direct aus Hydrazin dargestellt werden kann. — Die Methylirung des Urazols geschah in methylalkoholischer Lösung mit gleichen Molekülen Jodmethyl und Aetzkali durch dreistündiges Erhitzen auf 120°. Nach Verjagen des Alkohols wurde mit Aether ausgezogen, der die Methylderivate aufnimmt. Der Aetherextract wird in wässeriger Lösung mit Thierkohle gekocht und stark concentrirt. Es krystallisirt ein Gemenge von Mono- und Dimethylderivat, welches durch Behandlung mit Chloroform getrennt wird. Das *Monomethylurazol*, $C_2H_2N_3O_2, CH_3$, ist in Chloroform unlöslich und schmilzt bei 216°, nachdem es schon bei 200° sich zu färben begonnen. Die wässerige Lösung reagirt auf Lackmus sauer. Das *Dimethylurazol*, $C_2HN_3O_2, (CH_3)_2$, löst sich in Chloroform und krystallisirt daraus in farblosen Krystallen vom Schmelzp. 167° und saurer Reaction. Der Versuch, ein Trimethylurazol zu erhalten, führte nicht zu krystallisirenden Producten. — *Monoacetylurazol*, $C_2H_2N_3O_2(C_2H_3O)$, wird am besten durch halbstündiges Kochen der wässerigen Lösung des Diacetylderivats gewonnen und krystallisirt beim Abkühlen der concentrirten Lösung direct aus. Es schmilzt bei 221,5° unter Zersetzung, löst sich sehr leicht in Wasser und wird bei fortgesetztem Kochen der Lösung

[1]) Ann. chim. farm. 26, 481—490. — [2]) JB. f. 1888, S. 776.

verseift. — *Diacetylurazol*, $C_2HN_3O_2(C_2H_3O)_2$. Urazol wird mit 6 Thln. Essiganhydrid am Rückflufskühler eine halbe Stunde lang gekocht; beim Abkühlen scheidet sich das Product krystallinisch ab und wird durch Krystallisation aus Alkohol gereinigt. Es bildet glänzende Blättchen vom Schmelzp. 206°, welche in Alkohol ziemlich leicht, in Aether nicht löslich sind. In kaltem Wasser lösen sie sich wenig, die Lösung reagirt sauer, Alkalien lösen unter Salzbildung. Silbernitrat erzeugt in dieser Lösung einen weifsen Niederschlag. — *Triacetylurazol*, $C_2O_2N_3(C_2H_3O)_3$. Das Diacetylderivat wird mit 6 Thln. Essiganhydrid fünf Stunden am Rückflufskühler gekocht, dann das Essiganhydrid über Kalk verdunsten gelassen, wobei eine rothbraune Masse vom Schmelzp. 136° zurückbleibt, welche aus reinem Benzol in durchsichtigen, schwach gefärbten Prismen vom Schmelzp. 138° erhalten wird. Das Triacetylderivat geht schon beim Umkrystallisiren aus Alkohol oder nicht ganz trockenen Lösungsmitteln in das Diacetylderivat über. — *Diacetylphenylurazol*, $C_8H_5N_3O_2(C_2H_3O)_2$, wurde auf analoge Weise, wie das Triacetylurazol, in weifsen Nadeln vom Schmelzp. 164° erhalten. Es wird bei Behandlung mit Alkohol in das *Monoacetylderivat* verwandelt, dessen Schmelzpunkt Verfasser viel höher fand als Pinner, nämlich zu 175° statt 141 bis 149°. — *Tetracetylhydrazin*, $N_2(C_2H_3O_2)_4$, entsteht, wenn 5 g Urazol in etwas mehr als der nöthigen Menge Essiganhydrid gelöst und mit 5 g wasserfreiem Natriumacetat erhitzt wird. Bald beginnt heftige Kohlensäureentwickelung; nach dreistündigem Kochen am Rückflufskühler wurde das Essiganhydrid über Kalk verdunsten gelassen und der Rückstand mit ganz wenig Wasser behandelt, wobei sich Oeltröpfchen ausscheiden, welche nach einiger Zeit krystallinisch erstarren. Die Ausbeute ist nicht sehr gut. Das Product wird aus Alkohol umkrystallisirt. Das Tetracetylhydrazin schmilzt bei 86° und sublimirt leicht, es reagirt neutral, reducirt ammoniakalische Silberlösung und liefert weder mit Platinchlorid noch mit Mercurichlorid Niederschläge. Bei längerem Kochen mit Wasser, insbesondere bei Gegenwart geringer Mengen Säure, tritt Verseifung zu Hydrazin ein. Beim freiwilligen Verdunsten einer alkoholischen Lösung werden mefsbare Krystalle erhalten. System trimetrisch. $a:b:c = 0,73547:1:0,55703$, Formen (100), (010), (021), (110), (111). Zur Darstellung des Tetracetylhydrazins aus Hydrazin wird letzteres allmählich mit Essiganhydrid versetzt, so lange dadurch Reaction hervorgerufen wird, dann wird zwei Stunden am Rückflufskühler gekocht und die Lösung wie angegeben weiter behandelt. *Tf.*

George Young und Henry Annable. Ueber Bildung von substituirten Oxytriazolen aus Phenylsemicarbazid [1]). — Die Bildung von Diphenyloxytriazol aus alkoholischen Lösungen von Phenylsemicarbazid und Benzaldehyd bei Gegenwart eines Oxydationsmittels verläuft, wie schon früher auseinandergesetzt wurde, in zwei Phasen:

$$\text{I. } C_6H_5NH.NHCONH_2 + O = C_6H_5N:NCONH_2 + H_2O$$
$$\text{II. } C_6H_5N:NCONH_2 + C_6H_5CHO = (C_6H_5)_2C_2N_3(OH) + H_2O.$$

Nun hat Widman [2]) kürzlich gezeigt, dafs Benzoylphenylsemicarbazid unter bestimmten Bedingungen, nämlich bei Einwirkung kaustischer Alkalien, ebenfalls zu dem Diphenyloxytriazol condensirt wird. Es lag daher nahe, zu vermuthen, dafs bei der obigen Gleichung II. das Benzoylphenylsemicarbazid ein Zwischenproduct bilde, welches bei der weiteren Behandlung — Lösen des Reactionsproductes in Alkali und Fällen mit Säuren — zu dem Triazol condensirt wird. Dafs dies nicht der Fall sei, zeigen Verfasser einerseits dadurch, dass auch bei Ausschlufs von Alkali in allen Fällen aus dem Reactionsproduct von Phenylazocarbamid und Benzaldehyd kein Benzoylphenylsemicarbazid, sondern nur Diphenyloxytriazol zu erhalten ist, und andererseits durch den Nachweis, dafs bei den angewandten Bedingungen — Erhitzen in alkoholischer Lösung für sich oder mit Eisenchlorid oder mit Eisenchlorid und Salzsäure auf 120 bis 130° — das Benzoylphenylsemicarbazid nicht zu Diphenyloxytriazol condensirt wird. Für das Benzoylphenylsemicarbazid haben Verfasser in Uebereinstimmung mit Michaelis und Schmidt den Schmelzp. 202 bis 203° gefunden, während Widman [3]) den Schmelzp. 210 bis 211° angiebt; Verfasser ventiliren daher die Möglichkeit des Vorliegens stereomerer Modificationen. Im weiteren Verlauf der Arbeit werden eine Reihe substituirter Oxytriazole beschrieben, die mittelst p- und m-Nitrobenzaldehyd, Toluylaldehyd, Zimmtaldehyd und Terephtalaldehyd und Phenylsemicarbazid unter Zusatz eines Oxydationsmittels erhalten wurden; dagegen entstehen aus Formaldehyd, Acetaldehyd und Isobutylaldehyd mit Phenylsemicarbazid nach dieser Methode keine Oxytriazole. 1-Phenyl-5-p-nitrophenyloxytriazol, $(C_6H_5)(C_6H_4NO_2)C_2N_3(OH)$, zersetzt sich bei 256 bis 260°, sein Silbersalz ($+ {}^1/_2 H_2O$) giebt mit Jodäthyl p-Nitrodiphenyläthoxytriazol, $(C_6H_5)(C_6H_4NO_2)C_2N_3 . O . C_2H_5$, Schmelzp. 140°; ein Acetylderivat, Schmelzp. 152°, wird aus dem

---

[1]) Chem. Soc. J. 71, 200—218. — [2]) JB. f. 1896, S. 1718. — [3]) JB. f. 1893, S. 1729, 1730.

Oxytriazol mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat, ein Benzoylderivat, Schmelzp. 153°, aus dem Silbersalz mit Benzoylchlorid gewonnen. Durch Reduction des p-Nitrodiphenyloxytriazols entsteht p-Amidodiphenyloxytriazol, $(C_6H_5)(C_6H_4NH_2)C_2N_3(OH)$, das mit Essigsäureanhydrid ein Diacetylderivat, $(C_6H_5)(C_6H_4NHCOCH_3)C_2N_3(OC_2H_3O)$, Schmelzp. 215°, liefert, aus dem durch halbseitige Verseifung eine alkoholische Monacetylverbindung, $(C_6H_5)(C_6H_4NHCOCH_3)C_2N_3(OH)$, vom Schmelzp. 278° erhalten wird. Ganz analoge Abkömmlinge wurden aus dem m-Nitrodiphenyloxytriazol dargestellt, welches bei 275 bis 278° unter Zersetzung schmilzt, einen Aethyläther, Acetyl- und Benzoylester mit den bezw. Schmelzp. 98°, 116° und 148° liefert und bei der Reduction in ein bei 278° schmelzendes Amidodiphenyloxytriazol übergeführt wird. 1-Phenyl-5-m-tolyloxytriazol, $(C_6H_5)(C_6H_4CH_3)C_2N_3(OH)$, schmilzt bei 256°, der Aethyläther desselben bei 59°, der Acetyl- und Benzoylester bei 69,5 bis 70°, bezw. 117°. Das 1-Phenyl-5-styrenyloxytriazol, $(C_6H_5)(C_6H_5CH:CH)C_2N_3(OH)$, aus Zimmtaldehyd und Phenylsemicarbazid dargestellt, schmilzt bei 284°, während Widman, der es aus Cinnamylphenylsemicarbazid erhielt, 287° angiebt; der Schmelzpunkt des Aethyläthers dieses Triazols liegt bei 89 bis 90°, der des Benzoylesters bei 117°. p-Phenylenbisphenyloxytriazol,

$$HOC\begin{matrix}\diagup N-NC_6H_5 & C_6H_5N-N\diagdown \\ \diagdown N=\overset{|}{C}-C_6H_4- & -\overset{|}{C}=N\diagup\end{matrix}C.OH,$$

aus Terephtalaldehyd und 2 Mol. Phenylcarbazid, bildet Nadeln, die beim Erhitzen über 340° unverändert bleiben, ist unlöslich in Wasser und den organischen Lösungsmitteln, leicht löslich in Alkali. *Schr.*

George Young. Oxydation des Phenylstyrenyloxytriazols[1]). — Das 1-Phenyl-5-styrenyloxytriazol, dessen Eigenschaften bereits von Widman und vom Verfasser[2]) beschrieben worden sind, giebt nach Angabe Widman's bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat neben Benzoësäure Phenyloxytriazol und Kohlendioxyd, indem die als Zwischenproduct entstehende 1-Phenyloxy-5-triazolcarbonsäure spontan CO_2 abspaltet. Es ist Verfasser gelungen, dieses Zwischenproduct in Form von Salzen und Aethern festzuhalten. Die alkalische Oxydationsflüssigkeit wird durch Erwärmen mit Ammoniumsulfat neutralisirt; aus den dann mittelst Silbernitrat gefällten Silbersalzen kann durch Behandlung mit Jodäthyl

[1]) Chem. Soc. J. 71, 311—314. — [2]) Vgl. vorstehendes Referat.

Phenyläthoxytriazolcarbonsäureester, $(C_6H_5)C_2N_3(OC_2H_5)(CO_2.C_2H_5)$, in Nadeln vom Schmelzp. 82 bis 83° erhalten werden; aus dem Ester wurde das Amid, Schmelzp. 149 bis 150°, und ferner das Silbersalz der Phenyläthoxytriazolcarbonsäure, $(C_6H_5)C_2N_3(OC_2H_5)(CO_2Ag) + 2H_2O$, dargestellt. Die freie Säure zerfällt sofort in CO_2 und Aethoxyphenyltriazol, $(C_6H_5)(OC_2H_5)C_2N_3$, Schmelzp. 60°. *Schr.*

Astrid Cleve. Ueber einige Phenyltriazole. II.[1]). — Zu seiner früheren[2]) Mittheilung über Darstellung von Phenylchlortriazolen und Phenyltriazolen aus Phenyloxytriazolen bringt Verfasser folgende Zusätze. 5-Normal-Propyl-1-phenyl-3-chlor-1,2,4-triazol läfst sich im Vacuum fast ohne Zersetzung destilliren, unter gewöhnlichem Druck siedet es bei 322,5° unter beträchtlicher Zersetzung; es giebt durch Reduction das Propylphenyltriazol, $(C_3H_7)C_2HN_3(C_6H_5)$, das bei 285 bis 286° siedet. Butylphenylchlortriazol, Siedep. 323 bis 324°, giebt bei 288 bis 289° siedendes Butylphenyltriazol, $(C_4H_9)C_2HN_3(C_6H_5)$, Pikrat, Schmelzp. 136°. Das Styrenylphenyloxytriazol giebt beim Erhitzen mit Phosphorpentachlorid Phenylchloräthyl-phenylchlortriazol, $(C_6H_5.C_2H_3Cl)C_2ClN_3(C_6H_5)$, Schmelzp. 112 bis 113°, das bei der Reduction Phenyläthyl-phenyltriazol, $(C_6H_5.C_2H_4)C_2HN_3(C_6H_5)$, Siedep. 340 bis 350° (45 mm Druck), liefert. Letzteres wird durch Einleiten von Bromdämpfen bei 160° in Styrenylphenyltriazol, $(C_6H_5C_2H_2)C_2HN_3(C_6H_5)$, übergeführt, welches bei 119 bis 120° schmelzende Prismen bildet, Pikrat, Schmelzp. 167°; bei kürzerem und schwächerem Erhitzen wird jedoch auch ein Bromadditionsproduct: Phenyldibromäthyl-phenyltriazol, $(C_6H_5.C_2H_2Br_2)C_2HN_3(C_6H_5)$, Schmelzp. 152°, erhalten. *Wy.*

Johannes Thiele und Karl Schleufsner. Ueber Diamidophenylosotriazol[3]). — Nach Versuchen von Thiele und Ingle[4]) und von Manchot[5]) werden Amidotriazole durch Säuren leichter gespalten als nicht amidirte Triazole. Amidirte Osotriazole könnten bei ähnlicher Spaltung Derivate des bisher noch unbekannten Stickstoffwasserstoffs Prozan, $NH_2.NH.NH_2$, liefern, z. B.:

$$C_6H_5N\left\langle\begin{array}{l}N{=}CNH_2\\ \;\;\;\;\;\;|\\ N{=}CNH_2\end{array}\right. \longrightarrow C\,H_5N\left\langle\begin{array}{l}NH_2\\ NH_2\end{array}\right. .$$

Verfasser haben daher derartige amidirte Osotriazole dargestellt, die zwar die gewünschten Spaltungsproducte nicht ergaben, deren Untersuchung aber zu einer Reihe interessanter Körper geführt

[1]) Ber. 30, 2433—2438. — [2]) JB. f. 1896, S. 1719. — [3]) Ann. Chem. 295, 129—172. — [4]) Daselbst 287, 234. — [5]) Dissertation, München 1895.

hat. — I. *Derivate des Phenylosotriazols:* Dicyanphenylhydrazin in alkoholischer Lösung giebt beim kurzen Erwärmen mit einer concentrirten wässerigen Lösung von Hydroxylamin nach der Gleichung:

$$\begin{matrix} C_6H_5NH.N{=}CNH_2 \\ | \\ CN \end{matrix} + NH_2OH = \begin{matrix} C_6H_5NHN{=}CNH_2 \\ | \\ HON{=}CNH_2 \end{matrix}$$

Oxalenphenylhydrazidamidoxim, glänzende Blätter, Schmelzp. 174°; es ist schwer löslich in Wasser; mit Essigsäureanhydrid in Eisessiglösung liefert es ein Acetylderivat, Schmelzp. 146°. Beim Erhitzen mit Wasser auf 150° condensirt sich das Oxalenphenylhydrazidamidoxim zu Phenyldiamidoosotriazol:

$$\begin{matrix} C_6H_5NHN{=}CNH_2 \\ | \\ HON{=}CNH_2 \end{matrix} \longrightarrow C_6H_5N\begin{matrix} \diagup N{=}CNH_2 \\ \quad | \\ \diagdown N{=}CNH_2 \end{matrix},$$

welches nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus Wasser den Schmelzp. 143° zeigt; Ausbeute 40 bis 50 Proc. der Theorie. Daneben bildet sich viel Harz und etwas Phenylamidooxyosotriazol (s. w. u.). Die Lösungen des Phenyldiamidoosotriazols in Wasser wirken stark reducirend; durch Eisenchlorid oder Bromdampf werden sie indigoblau gefärbt; einen mit Salzsäure getränkten Fichtenspan färben sie roth. Chlorhydrat, $C_8N_5H_9.HCl$, leicht dissociirbar; Pikrat, $C_8N_5H_9.C_6H_2(NO_2)_3OH$, Schmelzp. 153°; Sulfat, $(C_8N_5H_9)_2H_2SO_4$, sehr schwer löslich. Phenyldiamidoosotriazol-Silbernitrat, $C_8N_5H_9.AgNO_3$, sehr leicht zersetzlich. Durch Sulfuriren von Phenyldiamidoosotriazol mit rauchender Schwefelsäure entsteht eine Sulfosäure, $(SO_3H.C_6H_4)N_3C_2(NH_2)_2$. Durch Oxydation einer verdünnten, salzsauren Lösung des Phenyldiamidoosotriazols mit Eisenchlorid wird ein blauer, amorpher, unlöslicher Körper gefällt, welcher ein *azin*artiger Abkömmling der Osotriazolgruppe (I.) ist; durch Reduction mit Zinnchlorür und Salzsäure wird dieses Azin in ein farbloses Dihydroazin (II.), Schmelzp. 175°, übergeführt, das sich leicht wieder zu dem blauen Azin oxydirt:

$$\text{I.}\quad C_6H_5N\begin{matrix} \diagup N{=}C{-}N \diagdown \\ \quad | \qquad | \\ \diagdown N{=}C{-}N \diagup \end{matrix}C_6H_3N\begin{matrix} \diagup N{=}CNH_2 \\ \quad | \\ \diagdown N{=}CNH_2 \end{matrix}$$

$$\text{II.}\quad C_6H_5N\begin{matrix} \diagup N{=}C{-}NH \diagdown \\ \quad | \\ \diagdown N{=}C{-}NH \diagup \end{matrix}C_6H_3N\begin{matrix} \diagup N{=}CNH_2 \\ \quad | \\ \diagdown N{=}CNH_2 \end{matrix}.$$

Mit Benzil condensirt sich das Phenyldiamidoosotriazol zu einem Chinoxalin (I'.), rothe Nadeln, Schmelzp. 217°, ebenso mit Phenanthrenchinon zu einem Körper (II'.) vom Schmelzp. 289°:

$$I'.\ C_6H_5N\begin{matrix} N=C-N=CC_6H_5 \\ | \quad\quad | \\ N=C-N=CC_6H_5 \end{matrix},\quad II'.\ C_6H_5N\begin{matrix} N=C-N=C-C_6H_4 \\ | \quad\quad | \quad | \\ N=C-N=C-C_6H_4 \end{matrix}.$$

Mit 2 Mol. Benzaldehyd bildet das Phenyldiamidoosotriazol eine Dibenzalverbindung, $(C_6H_5)N_3C_2(N:CHC_6H_5)_2$, Schmelzp. 162°, ebenso mit Salicylaldehyd eine Dioxybenzalverbindung, $(C_6H_5)N_3C_2(N:CHC_6H_4.OH)_2$, Schmelzp. 210°. Durch Kochen von Phenyldiamidoosotriazol mit Eisessig entsteht im Wesentlichen ein Monacetylderivat, $(C_6H_5)N_3C_2(NH_2)(NHCOCH_3)$, Schmelzp. 186°, das man besser aus dem mittelst Essigsäureanhydrid erhältlichen Diacetderivat, $(C_6H_5)N_3C_2(NHCOCH_3)_2$, Schmelzp. 206°, durch Zusammenschmelzen mit der äquimolekularen Menge Phenyldiamidoosotriazol darstellt. Mit Benzoylchlorid entsteht ein Dibenzoylderivat, $(C_6H_5)N_3C_2(NHCOC_6H_5)_2$, Schmelzp. 242°. Aus diesen Acidylderivaten durch Wasserabspaltung Imidazole darzustellen, gelang nicht. Beim Diazotiren des Phenyldiamidoosotriazols in concentrirter Salzsäure wird eine ziemlich schwer zersetzliche Monodiazoverbindung erhalten, deren Pikrat, $(C_6H_5)N_3C_2(NH_2)N_2.O.C_6H_2(NO_2)_3$, analysirt wurde; mit Dimethylanilin kuppelt die Diazoverbindung zu einem orangegelben Farbstoff, sie lagert sich aber leicht in eine Isodiazoverbindung um. Wenn man die salzsaure Diazolösung längere Zeit unter Umschütteln sich selbst überläfst, so bildet sich unter Anhydrisirung Phenylosotriazolazimid:

$$C_6H_5N\begin{matrix} N=CN_2OH \\ | \\ N=CNH_2 \end{matrix} \longrightarrow C_6H_5N\begin{matrix} N=C-N \\ | \\ N=C-NH \end{matrix}\rangle N.$$

Beim Kochen mit Mineralsäuren oder Behandeln mit Acetylchlorid wird das Azimid aufgespalten, im letzteren Falle unter Bildung von Phenylacetamidoosotriazoldiazochlorid, $(C_6H_5)N_3C_2(NHCOCH_3)(N_2Cl)$. Um ein Acetylderivat des Phenylosotriazolazimids zu erhalten, mufs man daher Phenylmonoacetyldiamidoosotriazol diazotiren und die Diazoverbindung anhydrisiren. Das Acetylazimid wird leicht, schon beim Kochen mit Eisessig, wieder zu der Diazoverbindung gespalten. Die letztere entsteht jedenfalls intermediär auch beim Kochen des Acetylazimids mit Alkohol, wird aber weiter zersetzt unter Eliminirung von Stickstoff und Bildung von Phenylacetamidoosotriazol, $(C_6H_5)N_3C_2H(NH.COCH_3)$, Schmelzp. 166°, welches durch Verseifung Phenylamidoosotriazol,

$$C_6H_5N\begin{matrix} N=CNH_2 \\ | \\ N=CH \end{matrix};$$

liefert, lange Nadeln vom Schmelzp. 70°, deren Lösungen nicht mehr reducirend wirken. Phenyloxyamidoosotriazol,

$$C_6H_5N\langle\begin{array}{l}N{=}COH\\ \quad\ \ |\\ N{=}CNH_2\end{array},$$

welches, wie oben erwähnt, als Nebenproduct bei der Darstellung des Phenyldiamidoosotriazols aus Oxalenphenylhydrazidamidoxim entsteht, schmilzt bei 181°, ist in Alkalien löslich, giebt mit Benzaldehyd eine Benzalverbindung, $(C_6H_5)N_3C_2(OH)N:CHC_6H_5$, Schmelzp. 173°. Die Diazoverbindung des Phenyloxyamidoosotriazols liefert beim Behandeln mit Kupferpulver Phenyloxyosotriazol,

$$C_6H_5N\langle\begin{array}{l}N{=}COH\\ \quad\ \ |\\ N{=}CH\end{array},$$

Schmelzp. 124°. — II. *Einwirkung von Cyan auf Amidoguanidin und Semicarbazid.* Da die Spaltung des phenylirten Diamidoosotriazols nicht zu dem gewünschten Resultat geführt hatte, wurde versucht, das nicht phenylirte Product zu gewinnen. Es wurde zunächst Cyan in alkoholischer Lösung mit Amidoguanidinnitrat zusammengebracht. Aus der mit Alkali versetzten eingedampften Lösung erhält man einen bei 223° schmelzenden Körper von wahrscheinlich folgender Zusammensetzung:

$$\begin{array}{l}NH_2CONHN:CNH_2.NO_3H\\ \qquad\qquad\quad\ |\\ NH_2CONHN:CNH_2.NO_3H\end{array},$$

der für die weitere Synthese ungeeignet war. Aus Cyan und Semicarbazid aber wurde ein Dicyansemicarbazid, $NH_2CONHN:C(NH_2).CN$, erhalten, farblose Nadeln, die beim Erhitzen ohne zu schmelzen verkohlen. Mit Hydroxylamin vereinigt sich das Dicyansemicarbazid zu Oxalensemicarbazidamidoxim, $NH_2CONHN:C(NH_2)C(NH_2):NOH$, welches beim Erhitzen mit Wasser auf 160° zwei, ebenso wie der Ausgangskörper, umschmelzbare Verbindungen der Formel $C_3H_5N_5O_2$ und $C_6H_{14}N_8O_7$ liefert, die noch näherer Untersuchung bedürfen. Jedenfalls wurde nicht das erwartete Diamidoosotriazol erhalten. — III. *Einige Derivate der Phenylhydrazinoxalsäure.* Schliefslich wurde versucht, ein Phenyldioxyosotriazol darzustellen. Phenylhydrazidoxalsäureester giebt mit Hydroxylamin Phenylhydrazidoxalhydroxamsäure, $C_6H_5NHNH.CO.C(OH):NOH$, bei 172° unter Zersetzung schmelzende Krystalle; die Condensation dieses Körpers zu einem Osotriazolderivat gelang nicht, beim Erhitzen mit Alkohol wurde Phenylhydrazidoxalamid, Schmelzp. 230 bis 233° unter Zersetzung, erhalten. Das Acetyl-

derivat der Phenylhydrazidoxalhydroxamsäure, $C_6H_5NHNHCO.C(OH)NO.COCH_3$, Schmelzp. 147°, aber gab beim Erhitzen unter Abspaltung von Essigsäure ein Condensationsproduct. Es stellte sich aber heraus, dafs dasselbe Phenylurazol war, welches von Pinner[1]) schon auf anderem Wege erhalten wurde. Die Bildung dieses Körpers ist durch eine Art Beckmann'scher Umlagerung zu erklären:

$$\begin{array}{l} C_6H_5NHNH.CO \\ \qquad\qquad\quad | \\ CH_3COO.N:COH \end{array} \longrightarrow C_6H_5N\left\langle\begin{array}{l} NH-CO \\ \quad\;\; | \\ CO-NH \end{array}\right.$$

Phenylurazol liefert mit Essigsäureanhydrid ein Diacetylderivat, Schmelzp. 162 bis 163°, aus dem durch halbseitige Verseifung mit Wasser das Monacetylderivat, Schmelzp. 170°, erhalten wird. *Schr.*

M. Busch und Herm. Ridder. Ueber die Einwirkung von Aldehyden auf Thiosemicarbazide[2]). — Busch hat bei früheren Versuchen[3]) nachgewiesen, dafs sich Sulfocarbazinsäuren mit Aldehyden leicht zu Derivaten des Thiobiazolins vereinigen; Verfasser zeigen nun in dieser Abhandlung ein ähnliches Verhalten bei Thiosemicarbaziden. Während Pulvermacher[4]) aus 4-Alkylthiosemicarbaziden mit aromatischen Aldehyden nur Benzylidenverbindungen, R'CH:NNCSNHR, erhalten konnte, reagiren aromatische Aldehyde mit Diphenylthiosemicarbazid bei Gegenwart von *Salzsäure* in alkoholischer Lösung schon bei gewöhnlicher Temperatur unter Bildung der Chlorhydrate von Amidothiobiazolinen:

$$\begin{array}{c} N-NHC_6H_5 \\ \| \\ C_6H_5NH.C.SH \end{array} + C_6H_5CHO \longrightarrow \begin{array}{c} N-\!\!-\!\!-NC_6H_5 \\ \|\qquad\quad | \\ C_6H_5NHC\diagdown_{S}\diagup CHC_6H_5 \end{array}$$

Diphenylthiosemicarbazid. Anilidodiphenylthiobiazolin.

Es ist schwierig, aus den Chlorhydraten die freien Basen zu gewinnen, da dieselben leicht in wasserstoffärmere unlösliche Producte übergehen. Anilidodiphenylthiobiazolinchlorhydrat, Schmelzp. 240°; die freie Base bildet braunrothe Krystalle und dunkelrothe Lösungen, die leicht einen unlöslichen, um 2H-Atome ärmeren Körper, $C_{20}H_{15}N_3S$, abscheiden. Anilidophenyl-m-nitrophenylthiobiazolinchlorhydrat, Schmelzp. 203°; Anilidophenylcinnamenylthiobiazolinchlorhydrat, Schmelzp. 246°; Anilidophenylmethylthiobiazolinchlorhydrat, Schmelzp. 147°, aus Diphenylthiosemicarbazid und Acetaldehyd, wird sehr leicht, schon durch Wasser, wieder

[1]) JB. f. 1887, S. 685; f. 1888, S. 776. — [2]) Ber. 30, 849—855. — [3]) Ber. 28, 2635. — [4]) Ber. 27, 613.

in seine Componenten zerlegt. Dibenzylaminophenyl-m-nitrophenylthiobiazolin

$$\begin{array}{c} \quad\quad N\text{——}NC_6H_5 \\ (C_6H_5.CH_2)_2N\text{—}S\text{—}CHC_6H_4NO_2 \end{array},$$

Chlorhydrat, Schmelzp. 108°; die Bildung dieses Körpers aus Phenyldibenzylthiosemicarbazid und m-Nitrobenzaldehyd, die nur eindeutig ist, ist ein Beweis für die angenommene Constitution der beschriebenen Condensationsproducte. *Schr.*

Versuche zur Reduction einiger Pyrrodiazolonabkömmlinge,

$$\begin{array}{ccc} \begin{array}{c} N(C_6H_5) \\ N \quad CO \\ CH_3\text{—}C\text{—}NH \end{array} & \longrightarrow & \begin{array}{c} N(C_6H_5) \\ N \quad CH \\ CH_3\text{—}C\text{—}N \end{array} \end{array}$$

wurden von A. Andreocci [1]) mitgetheilt. Da die Phosphorpentasulfidschmelze häufig nur unbefriedigende Resultate liefert, suchte Andreocci durch Vermittelung von Chlorsubstitutionsproducten zu den sauerstofffreien Basen zu gelangen. Die Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf das Phenylmethylpyrrodiazolon liefs den Sauerstoff intact und führte nur zu einem Gemenge zweier isomerer, im Benzolkern substituirter Chlorpyrrodiazolone; dagegen vollzog sich die Reaction im gewünschten Sinne beim Erhitzen der sauerstoffhaltigen Verbindungen mit Phosphoroxychlorid auf 200°. Es wurde ein Gemisch verschiedener halogenhaltiger und halogenfreier Producte erhalten und zwar lieferte das 1-Phenyl-3-methyl-5-pyrrodiazolon im Wesentlichen 1-Phenyl-3-methyl-5-chlorpyrrodiazol (Schmelzp. 84°); das 1-Phenyl-5-pyrrodiazolon mit einer Ausbeute von 50 Proc. 1-Phenyl-5-chlorpyrrodiazol neben dem durch Zusammentritt zweier Moleküle gebildeten Anhydrid $C_{16}H_{12}ON_6$ (Schmelzp. 162°). Das 1-Phenylurazol (Schmelzp. 263°) gab bei der gleichen Behandlung das 3,5-Dichlorpyrrodiazol vom Schmelzp. 95 bis 96°, Siedep. 290 bis 291°. *Dd.*

Americo Andreocci. Jodäthylat und Bromäthylat des 1-Phenyl-3-methyl-2-4-pyrrodiazols [2]). — Verfasser hat im Anschlufs an frühere Studien über Ammoniumverbindungen der Pyrrazol- und Pyrrodiazolreihe, die ihrer chemischen und physiologischen Eigenschaften wegen Interesse boten, das Jodäthylat und Bromäthylat des 1-Phenyl-3-methyl-2-4-pyrrodiazols dargestellt, deren antipyretische und antifermentative Wirkung diejenige der Chinin- und Antipyrinsalze übertreffen soll. Das Jodäthylat, aus

[1]) Accad. dei Lincei Rend. [5] 6, I, 114—120, 217—225. — [2]) Daselbst, S. 293—295.

dem Phenylmethylpyrrodiazol durch Erhitzen mit Jodäthyl auf 100 bis 120° gewonnen, schmilzt bei 181 bis 182°, ist leicht löslich in Wasser, wird aus Alkohol umkrystallisirt. Das Bromäthylat schmilzt bei 222 bis 224° und spaltet sich dabei wieder in Bromäthyl und Phenylmethylpyrrodiazol. *Schr.*

A. Andreocci. Constituzione dei pirrodiazoloni [1]. — Auf Grund seiner eigenen und der Arbeiten anderer Forscher discutirt der Verfasser die Constitution der Pyrrodiazolone und ihrer Derivate und kommt zu folgenden Schlüssen: 1. Das aus Phenylhydrazin und Acetylurethan entstehende Phenylmethylpyrrodiazolon kann je nach der tautomeren Form des in Reaction eintretenden Acetylurethans, welches in dieser Beziehung dem Acetessigäther entspricht, eine der folgenden drei Formeln besitzen:

```
HN—————C.CH3        N=—=C.CH3          N—————CO
 |4   3||           |4   3|            ||4   3|
OC5  2N            OC6  2NH        H3C.C5  2NH
   \1/                \1/               \1/
  N.C6H5             N.C6H5            N C6H5
```

Die erste Configuration wird vom Verfasser bevorzugt. 2. Aehnlich sind die Verhältnisse der Phenylpyrrodiazoloncarbonsäure und des Phenylpyrrodiazolons. 3. Der Hydroxylform entsprechen wahrscheinlich die leicht hydrolysirbaren Alkylpyrrodiazolone und das ihnen zu Grunde liegende Silbersalz

```
      N—————CX              N—————CX
      ||4   3||             ||4   3||
  RO.C5   2N           AgO.C5   2N
      \1/                   \1/
     N.C6H5                N.C6H5
```

($X = CH_3$ oder H; R = Alkylradical.)

4. Die stabilen Alkylpyrrodiazolone dürfen einer der beiden folgenden Formeln entsprechen:

```
  R.N—————C.X          N=———C.X
    |4   3||           |4   3|
   OC5  2N            OC5  2N.R
     \1/                 \1/
    N.C6H5              N.C6H5
```

während 5. die Formel

```
     N—————CO
     ||4   3|
   XC5   2N.R
      \1/
     N.C6H5
```

die Alkyloxy-3-triazole von Clève [2]) und G. Young [3]) darstellt. Schliefslich 6. sollen die Natrium- und Kaliumsalze, die den

[1]) Accad. dei Lincei Rend. [5] 6, I, 378—386. — [2]) JB. f. 1896, S. 1719. — [3]) Dieser JB., S. 2447.

beständigen, unter 4. erwähnten Verbindungen zu Grunde liegen, analoge Structur besitzen wie das Silbersalz. *v. N.*

Edgar Wedekind. Ueber eine neue Synthese phenylirter Tetrazolabkömmlinge [1]. — Leitet man salpetrige Säure in die Chloroformlösung von Guanazylbenzol [2], so entsteht das vom Verfasser schon früher durch Abbau des p-Oxytriphenyltetrazoliumchlorids [3] erhaltene Diphenyltetrazol, Schmelzp. 160°:

$$C_6H_5C\begin{cases} N-NHC\begin{cases} NH \\ NH_2 \end{cases} \\ N=NC_6H_5 \end{cases} \longrightarrow C_6H_5C\begin{cases} N=N \\ N-NC_6H_5 \end{cases}$$

Guanazylbenzol — Diphenyltetrazol.

Einfacher noch wird das Diphenyltetrazol durch Erwärmen des Guanazylbenzols mit concentrirter Salpetersäure auf 40 bis 50° erhalten; steigt die Temperatur höher, so erhält man daneben einen höher schmelzenden Körper, wahrscheinlich p-Nitrodiphenyltetrazol, Schmelzp. 198 bis 199°, welches auch aus p-Nitroguanazylbenzol mit N_2O_3 entsteht. *Schr.*

Eine Reihe von Formazylverbindungen wurde von E. Wedekind [4] dargestellt gelegentlich einer Untersuchung über den räumlichen Einfluſs von Substituenten im Sinne der dynamischen Hypothese Bischoff's auf die Ringschlieſsung von Formazylverbindungen zu Tetrazoliumbasen. Der Reactionsverlauf ist bei den meisten untersuchten Atomgruppirungen ein normaler, nur aus dem Formazylmethan, $CH_3C(N_2C_6H_5)N_2HC_6H_5$, konnte die entsprechende Tetrazoliumbase nicht erhalten werden. *Dd.*

Indolgruppe.

G. Ciamician u. A. Piccinini [5] veröffentlichten eine Untersuchung über die *Constitution der Basen, welche sich aus den Indolen beim Behandeln mit Alkyljodiden bilden.* Sie fanden, daſs man bei der Oxydation der Indolbase sowohl mit Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung, als auch mit Kaliumbichromat und Schwefelsäure stets dasselbe Product, eine Verbindung von der Formel $C_{11}H_{13}NO$, erhält, welche mit Wasserdampf flüchtig ist, aus Petroläther krystallisirt erhalten wird, bei 55 bis 56° schmilzt und bei der Reduction mit Natrium in alkoholischer Lösung eine bei 97 bis 98° schmelzende Verbindung von der Formel $C_{11}H_{15}NO$

---

[1] Ber. 30, 449—451. — [2] Daselbst, S. 444. — [3] JB. f. 1896, S. 1722. — [4] Ber. 30, 2993—2999. — [5] Gazz. chim. ital. 27, I, 69.

liefert. Diese giebt beim Erhitzen mit bei 0° gesättigter Jodwasserstoffsäure und amorphem Phosphor im geschlossenen Rohre auf 150° neben Trimethylindol eine zwischen 226 und 236° siedende Base von der Formel $C_{11}H_{15}N$, deren Jodhydrat bei 181 bis 182° schmilzt, und deren *Jodmethylat*, $C_{11}H_{15}N.CH_3J$, sich ohne zu schmelzen bei 204 bis 205° verflüchtigt und die charakteristischen Eigenschaften eines quaternären Jodids besitzt. Sie wiesen nun nach, dafs diese Base $C_{11}H_{15}N$ nicht, wie sie erwarteten, ein Dimethyltetrahydrochinolin, sondern das *Trimethylindolin*, C_6H_4 $[-C(CH_3)_2-CH_2, -NCH_3]$, ist. *Wt.*

G. Ciamician und G. Boeris[1]) berichteten über die *Einwirkung von Alkyljodiden auf Indole.* Sie fanden, dafs bei der trockenen Destillation des Jodhydrats des Trimethyldihydrochinolins nicht nur Jodmethyl und das schon von Degen[2]) beschriebene Trimethylindol entstehen, wie sie früher[3]) mitgetheilt, sondern dafs neben dem Trimethylindol noch das *secundäre Dimethyldihydrochinolin* und das *tertiäre Trimethyltetrahydrochinolin* in geringen Mengen gebildet werden. Sie wiesen ferner darauf hin, dafs beim 10 stündigen Erhitzen von Trimethylindol in alkoholischer Lösung mit Aethyljodid im geschlossenen Rohre auf 110° eine in kleinen, weifsen, unter Zersetzung bei 219° schmelzenden Nadeln krystallisirende Verbindung $C_{13}H_{17}N.HJ$ entsteht, deren Constitution noch nicht vollig aufgeklärt ist. Die bei der Einwirkung von Isopropyljodid auf Trimethylindol entstehende Verbindung erwies sich als so wenig beständig, dafs sie nicht weiter untersucht werden konnte. *Wt.*

G. Ciamician und G. Plancher[4]) erhielten bei der *Einwirkung von Jodäthyl auf α-Methylindol (Methylketol)* aufser Aethylderivaten des Methylketols zwei Verbindungen von den Formeln $C_{13}H_{16}NH$ und $C_{13}H_{16}NC_2H_5$, von denen die erstere auch schon von Fischer und Steche[5]) erhalten wurde. Zur Gewinnung dieser Verbindungen wurde folgendermafsen verfahren: 50 g Methylketol wurden mit 50 g absolutem Alkohol und 125 g Jodäthyl 15 Stunden lang in einem Autoclaven auf 95 bis 98° erhitzt, das überschüssige Jodäthyl nebst Alkohol und gebildetem Aether abdestillirt, der Rückstand mit Alkali behandelt, mit Aether extrahirt, das nach dem Verdunsten des Aethers hinterbleibende Oel unter vermindertem Druck destillirt und so ein

---

[1]) Gazz. chim. ital. 27, I, 77. — [2]) JB. f. 1886, S. 1147 ff. — [3]) Gazz. chim. ital. 24, II, 301. — [4]) Daselbst 27, I, 389—414. — [5]) JB. f. 1887, S. 1217 ff.

gelbes, an der Luft sich röthlich färbendes, unter 22 mm Druck zwischen 137 und 165° überdestillirendes Oel von campherartigem Geruch erhalten. Dasselbe wurde in 5 proc. Salzsäure gelöst. Der in der Salzsäure nicht lösliche Antheil enthielt die auch schon von Fischer und Steche (l. c.) erhaltenen Aethylderivate des Methylketols, aus welchen bei der fractionirten Destillation eine unter 12 mm Druck bei 156 bis 158° siedende Verbindung abgeschieden wurde, die sich als identisch mit dem von Fischer und Steche (l. c.) beschriebenen Producte $C_{11}H_{13}N$ erwies. Das aus der salzsauren Lösung mittelst Alkalis wieder abgeschiedene Basengemisch siedete unter 22 mm Druck bei 133 bis 140° und gab beim Behandeln mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat ein Gemisch zweier Acetylverbindungen, welche durch fractionirte Destillation getrennt wurden. Der unter 25 mm Druck zwischen 170 und 194° übergehende Antheil blieb flüssig und enthielt die Acetylverbindung der Base $C_{13}H_{16}NH$. Der unter gleichem Druck zwischen 194 und 210° siedende Antheil wurde fest und enthielt die Acetylverbindung der Base $C_{13}H_{16}NC_2H_5$. Die aus der flüssigen Acetylverbindung $C_{13}H_{16}NC_2H_3O$ mittelst alkoholischen Kalis abgeschiedene Base wurde in das gelbe, seideglänzende, bei 189 bis 190° schmelzende Nadeln bildende *Pikrat* $C_{13}H_{17}N . C_6H_2(NO_2)_3OH$ übergeführt, und aus diesem die *Base* $C_{13}H_{16}NH$ in völlig reinem Zustande als ein unter 24 mm Druck bei 139 bis 140° siedendes Oel gewonnen. Das *Chlorhydrat*, $C_{13}H_{17}N . HCl$, ist zerfliefslich. Das *Benzoylderivat*, $C_{13}H_{17}N . COC_6H_5$, durch Behandeln der Base (*3* g) mit Benzoylchlorid (10 g) bei Gegenwart von 20 proc. Natronlauge (50 g) dargestellt, bildet dicke, bei 74 bis 75° schmelzende Krystalle. Das *Jodmethylat*, $C_{13}H_{16}NCH_3 . HJ$, ist identisch mit dem Jodhydrat der methylirten Base und bildet grofse, bei 189° schmelzende Krystalle, welche nach Messungen von Boeris der bisphenoidalen Abtheilung des rhombischen Systems angehören. Das Axenverhältnifs ist $a:b:c = 0{,}99304:1:1{,}90895$; beobachtete Formen sind: $\{110\}$, $\{101\}$, $\{011\}$ und $\{1\bar{1}1\}$. Die Krystalle sind meist tafelförmig, entweder nach einer Prismenfläche $\{110\}$, oder nach einer Bisphenoidfläche $\{1\bar{1}1\}$. Eine Spaltbarkeit wurde nicht beobachtet. Dieses Jodhydrat giebt bei dem Zersetzen mit Alkali eine ölige, alle Eigenschaften der aus den Indolen erhaltenen Dihydrochinoline besitzende Base. Das *Jodäthylat*, $C_{13}H_{16}NC_2H_5 . HJ$, ist identisch mit dem Jodhydrat der neben der Base $C_{13}H_{16}NH$ bei der Einwirkung von Jodäthyl auf Methylketol entstehenden Base $C_{13}H_{16}NC_2H_5$, und bildet bei 145 bis 146° schmelzende weifse Krystalle. Die aus demselben mit Alkali abgeschiedene

Base ist identisch mit der aus der oben erwähnten festen Acetylverbindung erhaltenen Base $C_{13}H_{16}NC_2H_5$. Durch Reduction mit Natrium wird die Base $C_{13}H_{17}N$ in alkoholischer Lösung zu einer öligen *Base* $C_{13}H_{19}N$ reducirt, deren *Chlorhydrat*, $C_{13}H_{19}N.HCl$, in weifsen, bei 217° schmelzenden Täfelchen krystallisirt. Die Krystalle gehören nach Messungen von Boeris dem monoklinen Systeme an. Das Axenverhältnifs ist $a:b:c = 1{,}33138:1:1{,}28410$, der Winkel $\beta = 86^\circ 55'$. Beobachtete Formen sind: {100}, {101}, {001}, {$\bar{1}$01}, {011} und {110}. Eine Spaltbarkeit wurde vollkommen nach {100} beobachtet. Das *Pikrat*, $C_{13}H_{19}N.C_6H_2(NO_2)_3OH$, bildet kleine, gelbe, bei 138° schmelzende Nadeln, welche nach Messungen von Boeris dem triklinen Systeme angehören. Das Axenverhältnifs ist $a:b:c = 1{,}97272:1:1{,}41341$, die Winkel $\alpha = 113^\circ 36'$, $\beta = 111^\circ 30'$ und $\gamma = 63^\circ 18'$. Beobachtete Formen sind: {100}, {010}, {001}, {$\bar{1}$01}, {0$\bar{1}$1}, {2$\bar{1}$0} und {410}. Dafs das Reductionsproduct der Base $C_{13}H_{17}N$ ein wirkliches secundäres Alkaloid von der Formel $C_{13}H_{18}NH$ ist, geht daraus hervor, dafs dasselbe mit salpetriger Säure Nitrosamin, mit Phenylisocyanat den correspondirenden Harnstoff und mit Jodmethyl ein quaternäres Jodmethylat liefert. Der durch Einwirkung von Phenylisocyanat auf die Base in Petrolätherlösung erhaltene Harnstoff $CO(-NC_{13}H_{18}, -NHC_6H_5)$ bildet feine, weifse, zu Warzen vereinigte, seideglänzende, bei 149 bis 150° schmelzende Nädelchen. Die bei der Einwirkung von Jodmethyl in zwei Phasen auf die Base $C_{13}H_{18}NH$ entstehende *quaternäre Verbindung* $C_{13}H_{18}NCH_3.CH_3J$ krystallisirt aus Alkohol in farblosen, unter Gasentwickelung bei 192° schmelzenden Nadeln. Die neben der flüssigen Acetylverbindung sich bildende oben erwähnte feste *Acetylverbindung* $C_{13}H_{15}(C_2H_3O)NC_2H_5$ wird aus Petroläther krystallisirt in derben, bei 116 bis 117° schmelzenden Krystallen erhalten, welche nach Messungen von Boeris dem triklinen Systeme angehören. Das Axenverhältnifs ist $a:b:c = 1{,}46532:1:1{,}60701$; die Winkel $\alpha = 84^\circ 49^1/_2{}'$, $\beta = 100^\circ 4'$, $\gamma = 86^\circ 24'$. Beobachtete Formen sind: {100}, {001}, {110}, {1$\bar{1}$0}, {101}, {011}, {$\bar{1}$12} und {$\bar{1}$01}. Die Spaltbarkeit erfolgt nach {100}. In salzsaurer Lösung mit Platinchlorid behandelt, giebt die Acetylverbindung ein hellgelbes, krystallinisches, gegen 200° sich zersetzendes *Chloroplatinat*, $(C_{17}H_{23}NO)_2H_2PtCl_6$. Die Acetylverbindung wird weder durch Kochen mit wässerigem, noch durch Kochen mit alkoholischem Kali zersetzt, wohl aber beim Kochen mit Salzsäure. Die so aus ihr gewonnene *Base* $C_{13}H_{16}NC_2H_5$ bildet ein farbloses, unter

18 mm Druck bei 138 bis 140° siedendes, an der Luft sich röthlich färbendes Oel, welches den charakteristischen Geruch der tertiären Dihydrochinoline besitzt. Beim Behandeln mit Jodwasserstoffsäure giebt sie ein bei 145 bis 146° schmelzendes Jodhydrat, welches völlig identisch ist mit der beim Behandeln der Base $C_{13}H_{17}N$ mit Jodäthyl erhaltenen Verbindung. Die *Benzoylverbindung* $C_{13}H_{15}(COC_6H_5)NC_2H_5$ bildet derbe, bei 125 bis 126° schmelzende Prismen. Durch Reduction mit Natrium wird die Base $C_{13}H_{16}NC_2H_5$ in alkoholischer Lösung in die Base $C_{13}H_{18}NC_2H_5$ übergeführt, welche ein farb- und geruchloses Oel darstellt. Das *Chlorhydrat* konnte nur als gummiartige Masse erhalten werden. Das *Pikrat* $C_{15}H_{23}N.C_6H_2(NO_2)_3OH$ krystallisirt in stark gelb gefärbten, bei 117 bis 119° schmelzenden Prismen. Die Versuche zeigen, dafs Methylketol mit Jodäthyl in der Weise reagirt, dafs zuerst die Base $C_{13}H_{17}N$ entsteht und daneben in geringerer Menge noch die correspondirende äthylirte Base $C_{13}H_{16}NC_2H_5$ gebildet wird. *Wt.*

Jörgen Eitzen Thesen[1]) berichtete über die *Darstellung von indoxylschwefelsaurem Kalium und von Indoxyldibenzyl aus Phenylglycin-o-carbonsäure.* Zur Darstellung des indoxylschwefelsauren Kaliums wird Phenylglycin-o-carbonsäure (10 g) mit Kalihydrat (25 g) und etwas Wasser in einer Silberschale geschmolzen und die Schmelze ca. 15 Minuten auf einer Temperatur von 260 bis 270° gehalten, bis die Masse eine dunkelrothe Farbe angenommen hat. Nach schnellem Abkühlen wird die Schmelze in möglichst wenig siedendem Wasser gelöst und mit reinem, nach den Angaben von Baum[2]) dargestelltem pyroschwefelsaurem Kalium (20 g) in kleinen Portionen versetzt, wobei die Temperatur auf ca. 40° gehalten wird. Der auf Zusatz von Alkohol zu der Lösung ausfallende Indigo wird abfiltrirt, in das Filtrat Kohlensäure eingeleitet, nach dem Erwärmen mit Thierkohle wieder filtrirt und das Filtrat auf dem Wasserbade eingedampft, wobei eine bräunliche syrupöse Masse hinterbleibt, welche mehrmals aus siedendem Alkohol umkrystallisirt wird, wobei anfangs Amidobenzoësäure in kleinen, gelben Krystallen ausfällt. Schliefslich hinterbleibt das *indoxylschwefelsaure Kalium* in weifsen, perlmutterglänzenden Krystallen. Zur Gewinnung des *Indoxyldibenzyls* wird die Phenylglycin-o-carbonsäure (10 g) mit Kalihydrat (40 g) geschmolzen, die Schmelze in möglichst wenig Wasser gelöst,

[1]) Zeitschr. physiol. Chem. 23, 23. — [2]) JB. f. 1887, S. 2547 f.; siehe auch Ber. 20, 752 (D. R.-P. Nr. 40696).

dann Benzoylchlorid (12 ccm) hinzugesetzt, nach halbstündigem Schütteln der Lösung das überschüssige Benzylchlorid mit Wasserdampf abdestillirt, der Rückstand mit Wasser verdünnt, filtrirt und der hierbei erhaltene Rückstand durch Lösen in Alkohol und Ausfällen mit Wasser gereinigt. Das so erhaltene *Indoxyldibenzyl*, $C_{22}H_{19}NO$, bildet ein gelbes, in Alkohol und Aether sehr leicht, in Wasser nicht lösliches, bei 166° schmelzendes Krystallpulver. Die concentrirte alkoholische Lösung ist dunkelroth, die verdünnte Lösung zeigt eine schöne, starke, grüne Fluorescenz. *Wt.*

Das Verfahren, welches R. Blank[1]) sich zur *Darstellung von Verbindungen der Reihe der Indoxylsäuren und der Indigofarbstoffe* hat patentiren lassen, beruht auf der Umwandlung der Chlor- oder Brommalonsäure und ihrer Ester durch Erhitzen mit aromatischen Aminen in substituirte Amidomalonsäuren bezw. ihre Ester, welche durch Erhitzen in Indoxylsäuren bezw. deren Ester übergeführt werden. Diese Verbindungen gehen, in alkalischer Lösung der Luft ausgesetzt, in die correspondirenden Indigoverbindungen über. Zur Darstellung des *p-Toluidomalonsäureäthers* wird ein Gemisch von p-Toluidin (9 kg) und Brommalonsäureäther (10 kg) in alkoholischer Lösung zwei Tage bei Zimmertemperatur stehen gelassen, danach zwei Stunden auf dem Wasserbade erhitzt und der nach Zusatz von Wasser (50 Liter) und etwas Salzsäure erhaltene Ester durch Umkrystallisiren gereinigt. Er schmilzt bei 55° und ist in den gewöhnlichen Lösungsmitteln löslich. Die durch Verseifung desselben mit Alkalien oder alkalischen Erden gewonnene *p-Toluidomalonsäure* kann auch direct durch einstündiges Erhitzen von Chlormalonsäure (6,5 kg) und p-Toluidin (10 kg) in alkoholischer Lösung auf dem Wasserbade, Abdestilliren des Alkohols, Extraction des Rückstandes mit verdünnter Salzsäure und Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol erhalten werden. Die Säure bildet farblose, bei 117° unter Zersetzung schmelzende Krystalle. Der p-Toluidomalonsäureäther spaltet beim Erhitzen auf 250 bis 255° Alkohol ab und liefert farblose, bei 156° schmelzende Krystalle von *p-Tolylindoxylsäureäther.* Derselbe löst sich in Alkalien und wird durch Kohlensäure aus der alkoholischen Lösung wieder ausgefällt. Beim Kochen desselben mit Alkalien oder alkalischen Erden erhält man Salze der p-Tolylindoxylsäure und beim Erhitzen desselben mit concentrirter Schwefelsäure entsteht die Sulfosäure des p-Tolylindigos. Die durch fünf Minuten langes Erhitzen von p-toluido-

[1]) Chem. Soc. Ind. J. **16**, 734; Engl. Pat. Nr. 19946 vom 9. Sept. 1896.

malonsaurem Natrium mit dem vierfachen Gewicht Aetznatron auf 300 bis 350° und Eintragen der Schmelze in kalte, verdünnte Schwefelsäure entstehende *p-Tolylindoxylsäure* fällt als bläulich weifses, bei 117° schmelzendes Pulver aus, welches sich in alkalischer Lösung rasch an der Luft oxydirt und dabei *p-Tolylindigo* abscheidet. Die Bildung des Indigos wird am besten direct auf der Faser vorgenommen. *Wt.*

G. Ciamician und A. Piccinini[1]) veröffentlichten eine Untersuchung über die *Constitution der durch Einwirkung von Jodalkylen auf Dihydrotrimethylchinolin aus dem Indol sich bildenden Basen.* Sie fanden, dafs das *$\alpha\gamma$-Dimethyltetrahydrochinolin* bei der Oxydation mit Quecksilberacetat nach den Angaben von Tafel[2]) $\alpha\gamma$-Dimethylchinolin giebt, während aus der vom Indol derivirenden secundären Base bei gleicher Behandlung keine Spur einer Chinolinbase erhalten wird. Bei der Oxydation mit der Beckmann'schen[3]) Chromsäuremischung oder auch mit Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung erhält man sowohl aus dem Dihydrotrimethylchinolin als auch aus dem Tetrahydrotrimethylchinolin eine *Verbindung* von der Formel $C_{11}H_{13}NO$, welche auch von C. Brunner[4]) erhalten wurde und als *$\beta\beta$-Dimethyl-n-methylindolinon* bezeichnet wird. Dieselbe bildet, aus Petroläther krystallisirt, grofse, farblose, bei 55 bis 56° schmelzende Krystalle, ist in den üblichen organischen Lösungsmitteln leicht, in Wasser wenig löslich, besitzt neutrale Reaction, wird aus ihren Lösungen in concentrirten Säuren durch Wasser wieder ausgefällt, reducirt weder Silbernitrat- noch Fehling'sche Lösung und bildet ein leicht veränderliches Chloroplatinat und ein wenig beständiges Goldchloriddoppelsalz. Das aus ihr durch Behandeln mit Brom in Eisessiglösung gewonnene *Dibromid*, $C_{11}H_{11}Br_2NO$, krystallisirt in farblosen, seideglänzenden, bei 126° schmelzenden Nadeln. Das *Nitrat*, $C_{11}H_{12}(NO_2)NO$, bildet bei 203 bis 204° schmelzende Nadeln. Das synthetisch aus dem $\alpha\gamma$-Dimethyltetrahydrochinolin durch Behandeln mit Jodmethyl gewonnene *$\alpha\gamma$-Trimethyltetrahydrochinolin*, dessen *Pikrat*, $C_{12}H_{17}N . C_6H_2(NO_2)_3OH$, aus siedendem Alkohol in kleinen, gelben, bei 116 bis 127° schmelzenden Prismen krystallisirt, giebt bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat nicht die Verbindung $C_{11}H_{13}NO$, sondern wird dabei in andere, nicht näher untersuchte Producte übergeführt. Bei der Reduction mit Alkohol und Natrium verwandelt sich die Verbindung $C_{11}H_{13}NO$

[1]) Gazz. chim. ital. 27, I, 329. — [2]) Ber. 25, 1620; 27, 825. — [3]) JB. f. 1889, S. 1612. — [4]) Monatsh. Chem. 17, 253.

in die ebenfalls schon von Brunner (l. c.) erhaltene *Verbindung* $C_{11}H_{15}NO$, welche, aus Petroläther krystallisirt, kleine, farblose, bei 97 bis 98° schmelzende Prismen bildet. Das *Pikrat* wird in gelben, bei 136 bis 137° schmelzenden Nadeln erhalten. Das *Sulfat* schmilzt bei 127 bis 128°. Beim Kochen mit concentrirter Salzsäure giebt diese Verbindung $C_{11}H_{15}NO$ Trimethylindol. Beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure und amorphem Phosphor im geschlossenen Rohre auf 150° geht sie in das kleine farblose, bei 184 bis 185° schmelzende Prismen bildende *Jodhydrat*, $C_{11}H_{15}N.HJ$, über, welches, wie aus dem nach der Methode von Herzig[1]) nachgewiesenen Vorhandensein einer Imidmethylgruppe in ihr hervorgeht, das Jodhydrat einer tertiären Base $C_{10}H_{12}NCH_3$ ist, welche letztere eine ölige, farblose, chinolinartig riechende, bei 224 bis 227° siedende Flüssigkeit darstellt. Das *Chlorhydrat* wird in zerfliefslichen, weifsen, gegen 175° schmelzenden Nädelchen erhalten. Das *Jodmethylat*, $C_{10}H_{12}NCH_3.CH_3J$, durch Behandeln der Base mit Jodmethyl bei 100° gewonnen, krystallisirt in farblosen, perlmutterglänzenden, ohne zu schmelzen sich bei 204 bis 205° verflüchtigenden Blättchen. Die nach der Methode von Herzig (l. c.) aus der tertiären Base $C_{10}H_{12}NCH_3$ gewonnene *secundäre Base* $C_{10}H_{12}NH$ ist eine farblose, unter 758 mm Druck bei 224 bis 230° siedende Flüssigkeit von besonderem Geruch. Das *Chlorhydrat* dieser Base ist krystallinisch. Das *Chloroplatinat*, $(C_{10}H_{13}N)_2H_2PtCl_6$, wird als schwach gelber, in Wasser und Alkohol wenig löslicher, gegen 217° unter Zersetzung schmelzender, krystallinischer Niederschlag erhalten. Bei der Destillation des Chlorhydrats mit gepulvertem Zink wurde neben $\alpha\beta$-Dimethylindol eine Base in äufserst geringer Menge gewonnen, deren Chinolinnatur nicht bestimmt festgestellt werden konnte. Die tertiäre Base $C_{10}H_{12}NCH_3$ wurde *n-Methyl-ββ-dimethylindolin*, die secundäre Base $C_{10}H_{12}NH$ *ββ-Dimethylindolin* benannt. *Wt.*

A. Piccinini[2]) berichtete über das *Trimethyloxyindolin* (*Trimethylindolinol*). Er fand, dafs das Pr-(1^n)-Methyl-(3-3)-dimethyl-(2)-oxyindolin (1,5 g) vom Schmelzp. 97 bis 98° beim Behandeln mit Jodmethyl (5 g) unter möglichster Vermeidung der Erwärmung in ein *Jodmethylat* von der Formel $C_{10}H_{11}(OH)NCH_3.CH_3J$ übergeht, welches aus Alkohol in farblosen, kleinen Prismen, aus einer Mischung von Alkohol und Aether in weifsen Blättchen krystallisirt, unter Gasentwickelung bei 165° zu einer rothen Flüssigkeit schmilzt und in Wasser sehr leicht löslich ist. Dasselbe geht bei

[1]) Monatsh. Chem. 15, 613. — [2]) Gazz. chim. ital. 27, I, 473—480.

der Destillation mit Aetzkali in eine *Verbindung* $C_{10}H_{11}(OCH_3)NCH_3$ über, welche in den üblichen Lösungsmitteln sehr leicht, in Wasser wenig lösliche, kleine, bei 41° schmelzende, schon bei gewöhnlicher Temperatur zu äufserst feinen Nadeln sublimirende Prismen oder rhombische Tafeln bildet. Das *Chlorhydrat* dieser Verbindung ist in Wasser äufserst leicht löslich. Die *Quecksilberchloridverbindung* krystallisirt in langen, farblosen Nadeln. Das *Pikrat* schmilzt bei 230°. Das *Chloroplatinat*, $(C_{12}H_{17}NO)_2H_2PtCl_6$, bildet gelbe, bei 209 bis 210° unter Zersetzung schmelzende Tafeln. Bei dem Erhitzen von Pr-(1n)-Methyl-(3-3)-dimethyl-(2)-oxymethylindolin mit Jodwasserstoffsäure im geschlossenen Rohre auf 150° entsteht die *Verbindung* $C_{10}H_{12}NCH_3 . HJ$, welche aus absolutem Alkohol in kleinen, farblosen, bei 184 bis 185° schmelzenden Prismen krystallisirt und mit dem von G. Ciamician und A. Piccinini[1]) früher beschriebenen Jodhydrat der tertiären Base $C_{10}H_{12}NCH_3$ identisch ist. Das *Jodmethylat des Pr-(1n)-Methyl-(3-3)-dimethyl-(2)-oxymethylindolins*, $C_{10}H_{11}(OCH_3)NCH_3 . CH_3J$, bildet glänzende, in Wasser lösliche, bei 183 bis 184° zu einer rothen Flüssigkeit schmelzende, kleine Prismen. *Wt.*

K. Brunner. Ueber Indolinone [II. Abhandlung][2]). *Isobutyrylphenylhydrazid* (durch Erhitzen von Isobuttersäure mit Phenylhydrazin auf 130° gewonnen) wurde mit der dreifachen Menge frisch geglühtem Kalk gemengt und auf 170 bis 200° erhitzt. Unter Abspaltung von Ammoniak entstand als Hauptproduct das *Pr-3-3-Dimethyl-2-indolinon*, $C_{10}H_{11}NO$, welches nach dem Auskochen mit Salzsäure, Auflösen in Aether und Umkrystallisiren des Aetherrückstandes aus Benzol in farblosen, rhombischen Prismen (Winkel $100:110 = 40° 21'$, $011:0\bar{1}1 = 71° 39'$, Axenverhältnifs $a:b:c = 0{,}8496:1:0{,}7219$) vom Schmelzp. 151° erhalten werden konnte. Die Krystalle zeigen hohe Licht- und Doppelbrechung. Die Substanz ist fast geruchlos, läfst sich sublimiren und ohne Zersetzung bei 302,5° destilliren. Gegenüber Oxydationsmitteln ist sie in neutralen und alkalischen Flüssigkeiten sehr beständig. Mit concentrirter Schwefelsäure und Kaliumdichromat giebt der Körper die schöne Farbenreaction der Indolinone; Eisenchlorid ergiebt diese Reaction nicht. Sowohl das Pr-3-3-Dimethyl-2-indolinon, als auch das Pr-1n-Methyl-3-3-dimethylindolinon (nicht aber das Pr-1n-Methyl-3-methylindolinon) geben, in concentrirter kochender Salzsäure gelöst, mit einem Tropfen Salpeterlösung (oder

---

[1]) Siehe diesen JB., S. 2455; Gazz. chim. ital. 27, I, 69. — [2]) Monatsh. Chem. 18, 95—122.

Nitrit) versetzt, eine intensiv grüne bis blaugrüne Färbung. Das Pr-3-3-Dimethyl-2-indolinon zeigt fast keine basischen Eigenschaften; es löst sich in verdünnten Säuren kaum mehr als in Wasser. Dagegen giebt es mit Basen Salze (Kalium-, Kupfer-, Silbersalz, $C_{10}H_{10}NOAg$). Wird das Silbersalz mit Jodmethyl im Rohre auf 60° erhitzt, so entsteht der *Lactimäther*, $C_{10}H_{10}N.OCH_3$, welcher, im Gegensatz zur ursprünglichen Substanz, in Petroleumäther leicht löslich ist und daraus in angenehm nach Blüthen riechenden, bei 62° schmelzenden Blättchen krystallisirt. Dieser Aether ist mit Wasserdämpfen leicht flüchtig. Erwärmt man das Indolinon mit Natriummethylalkoholat und überschüssigem Jodmethyl im Rohre auf 100 bis 120°, so bildet sich der *Lactamäther*, welcher mit dem *Pr-1^n-Methyl-3-3-dimethyl-2-indolinon*[1]) identisch ist. Das aus dem Pr-3-3-Dimethyl-2-indolindon mit Essigsäureanhydrid erhaltene *Acetylderivat*, $C_{10}H_{10}NO.C_2H_3O$, krystallisirt aus verdünntem Alkohol in mikroskopisch kleinen Pyramidenaggregaten, welche bei 105° schmelzen, leicht mit Wasserdämpfen flüchtig sind und leicht durch Kalilauge verseift werden. Leitet man in eine gut gekühlte Lösung des Indolinons in Aether Stickstofftrioxyd, so entsteht ein sehr zersetzliches *Nitrosoproduct* in schwach gelb gefärbten Blättchen (aus Petroleumäther), welche sich bei 60° unter Gasentwickelung zersetzen. Nitrirt man das Indolinon in Eisessiglösung mit Salpetersäure, so kann das *B-Nitro-Pr-3-3-dimethyl-2-indolinon*, $C_{10}H_{10}NO.NO_2$ (gelbrothe, rhombenförmige Blättchen vom Schmelzp. 258°), neben geringen Mengen einer anderen, bei 86° schmelzenden *Nitroverbindung* erhalten werden. Desgleichen liefert das Indolinon, in Eisessig mit Brom behandelt, das bei 181° schmelzende *B-Dibrom-Pr-3-3-dimethyl-2-indolinon*, $C_{10}H_9Br_2NO$. Durch Reduction mit Natrium in siedendem Amylalkohol geht das Indolinon (nicht glatt) in das *Pr-3-3-Dimethylindolin*, $C_{10}H_{13}N$, über, welches jedoch leichter aus der trimolekularen Base $(C_{10}H_{11}N)_3$, die aus Propylidenphenylhydrazin mit alkoholischem Chlorzink erhalten wird[2]), mittelst Zinkstaub in saurer Lösung, oder mittelst Natrium und siedendem Amylalkohol entsteht. Die Base giebt ein schwer lösliches Ferrocyanat; sie bildet nadelförmige Krystalle, die bei 34 bis 35° schmelzen und bei 226 bis 228° unter einem Druck von 743 mm unzersetzt destilliren. Die Base riecht mentholähnlich, löst sich sehr leicht in den organischen Lösungsmitteln und ist mit Wasserdämpfen flüchtig. Das *Chlor-*

---

[1]) JB. f. 1896, S. 1731, 1732. — [2]) Monatsh. Chem. 16, 864.

hydrat der Base bildet farblose Blättchen, welche über 100° gelb werden und bei 172° schmelzen. Das *Platindoppelsalz* bildet blafsrothe, kurze Nadeln, das *saure Oxalat* sechsseitige Blättchen, welche bei 139° schmelzen. Die sauren Lösungen (weniger die alkalischen) der Base wirken stark reducirend. Die Base bildet ein *Nitrosoproduct*, $C_{10}H_{12}N.NO$, welches aus Ligroin in blafsgelb gefärbten Blättchen vom Schmelzp. 66° erhalten werden kann. Läfst man bei der Darstellung dieses Nitrosoderivates einen Ueberschufs von Natriumnitrit einwirken, oder setzt man das erhaltene Nitrosoproduct der Einwirkung von Salpetersäure aus, so entsteht ein *Nitronitrosoproduct* in schwer löslichen, bei 192° schmelzenden Krystallen. Läfst man auf das Dimethylindolin Bromwasser einwirken, so bildet sich das schon beschriebene B-Dibrom-Pr-3-3-dimethyl-2-indolinon. *Sd.*

K. Brunner. Ueber Indolinone [III. Abhandlung][1]). — Die früheren und die gegenwärtigen Untersuchungen haben gezeigt, dafs die Methylphenylhydrazide, die Phenylhydrazide der Fettsäuren und Phenylfettsäuren beim Erwärmen mit Kalk allgemein nach dem Schema:

$$\begin{array}{l} \quad CH \\ CH\diagup\diagdown C\;H \\ CH\diagdown\diagup C\text{—NR—NH—CO—CH}\;R_1R_2 \\ \quad CH \end{array} = NH_3 + \begin{array}{l} \quad CH \\ CH\diagup\diagdown C\text{——}CR_1R_2 \\ CH\diagdown\diagup C\diagdown\diagup CO \\ \quad CH\quad N \\ \qquad\quad R \end{array}$$

in Ammoniak und *Indolinone* zerlegt werden. So entsteht aus Acetylphenylhydrazid vom Schmelzp. 128° das *Pr-2-Indolinon* oder *Oxindol*, welches sich identisch erwies mit dem von v. Baeyer aus Phenylessigsäure erhaltenen Oxindol. Propionphenylhydrazid vom Schmelzp. 156° liefert das *Pr-3-Methyl-2-indolinon*, welches identisch ist mit dem *Atroxindol* von P. Trinius[2]). Dessen *Acetylderivat* bildet farblose Nadeln, welche bei 79° schmelzen. Wird das Atroxindol in verdünnter schwefelsaurer Lösung mit Bromwasser behandelt, so entsteht das *Bz-Dibrom-Pr-3-methyl-2-indolinon*, welches farblose, bei 171° schmelzende Nadeln bildet. Die Methylirung des Pr-3-Methyl-2-indolinons mit Natriummethylat und Jodmethyl ergab das *Pr-1ⁿ-methyl-3-3-Dimethylindolinon* neben *Pr-3-3-Dimethylindolinon*. Normales Butyrylphenylhydrazid vom Schmelzp. 98° liefert beim Erhitzen mit Kalk das *Pr-3-Aethyl-2-indolinon*, welches blafsgelbe Krystalle vom Schmelzp. 102,5° bildet. Es schmilzt beim Kochen mit Wasser, reducirt in der Kälte

---

[1]) Monatsh. Chem. 18, 527—549. — [2]) JB. f. 1885, S. 1504.

Kaliumpermanganat in Sodalösung, ammoniakalische Silberlösung und Fehling'sche Lösung beim Erwärmen. Dieses Indolinon siedet bei 742 mm Druck zwischen 320 und 323° unzersetzt. Mit concentrirter Schwefelsäure und Kaliumdichromat oder Braunstein bildet es charakteristische Farbenreactionen (rothviolett, blau). Das *Acetylproduct* krystallisirt aus heifsem verdünntem Alkohol in seideglänzenden, bei 45° schmelzenden Säulen. Nitrirt man das Indolinon in Eisessiglösung mit Salpetersäure, so entsteht das *Bz-Dinitro-Pr-3-äthyl-2-indolinon*, welches strohgelbe, bei 176° schmelzende würfelförmige Krystallkörner bildet. Versetzt man die Lösung des Pr-3-Aethylindolinons in Eisessig mit Bromwasser, so entsteht das *Bz-Dibrom-Pr-3-äthyl-2-indolinon*, welches farblose Krystallblättchen bildet und bei 150° schmilzt. Methylirt man das Pr-3-Aethylindolinon, so entseht das *Pr-1ⁿ-Methyl-3-äthyl-2-indolinon*, welches eine unter 745 mm Druck bei 280 bis 285° siedende Flüssigkeit bildet. Das Phenylhydrazid der Phenylessigsäure liefert beim Erwärmen mit Kalk fast glatt das *Pr-3-Phenyl-2-indolinon*, ein schwach röthlich gefärbtes, mikrokrystallinisches Product, welches bei 183° schmilzt. Dieses Indolinon löst sich in Alkalien, nicht aber in Säuren. Es reducirt Permanganat-Sodalösung nur langsam, ammoniakalische Silberlösung erst nach Kalizusatz und erzeugt in Fehling'scher Lösung einen weifsen Niederschlag. Die Reaction mit Schwefelsäure und Kaliumdichromat ist hier von dunkelbrauner Farbe. Das aus diesem Indolinon erhaltene *Acetylproduct* schmilzt bei 103°, das *Monobromderivat (Bz-Monobrom-Pr-3-phenyl-2-indolinon)* bei 191°. *Sd.*

O. N. Witt. Künstlicher Indigo[1]). — Die Badische Anilin- und Sodafabrik bringt seit einigen Wochen *reinen Indigo* in den Handel und hat sich auch ein Verfahren zum Färben von Baumwolle mit diesem künstlichen Product patentiren lassen. Das Verfahren der Gewinnung des reinen Indigos ist noch nicht bekannt. Beim Färben von Baumwolle mit diesem Product hat es sich gezeigt, dafs das Indigweifs keineswegs eine solche Affinität zur Faser besitzt, wie man bisher annahm. Die diese Affinität beim natürlichen Indigo bedingenden Nebenbestandtheile können beim künstlichen Indigo mit Vortheil durch Eiweifskörper, Leim und Türkischrothöl ersetzt werden. Es wurden auch die Aussichten auf die erfolgreiche Einführung und der Einflufs der Gewinnung des künstlichen Productes auf die Manufactur des natürlichen Indigos eingehend erörtert. *Sd.*

---

[1]) Chem. Ind. 20, 454—457.

Em. Bourquelot[1]) wies in einer Notiz über *Eigenschaften des Indigcarmins, welche ihn den natürlichen, oxydirenden Fermenten an die Seite stellen*, auf die Thatsache hin, dafs, wenn man eine mit etwas Soda versetzte Indigolösung mit Glucose erhitzt, Entfärbung derselben eintritt, indem der Indigo einen Theil seines Sauerstoffs an die sich oxydirende Glucose abgiebt und dabei selbst in Indigweifs übergeht. Nach dem Erkalten fixirt das Indigweifs wieder Sauerstoff an der Luft und färbt sich von Neuem. Eine bestimmte Menge Indigo kann demnach eine grofse Menge Glucose oxydiren, indem er unter bestimmten Bedingungen atmosphärischen Sauerstoff auf sie überträgt. Versetzt man ferner eine gesättigte, wässerige Schwefelwasserstofflösung (50 ccm) mit einer 1 proc. Indigocarminlösung (1 ccm), so tritt, entsprechend der Gleichung: $H_2S + O = H_2O + S$, sehr bald Entfärbung unter Schwefelabscheidung ein. Schüttelt man die entfärbte Lösung, so färbt sie sich wieder blau, indem der entfärbte Indigo wieder Sauerstoff aus der Luft aufnimmt. Das Indigocarmin verhält sich demnach ganz ebenso wie die oxydirenden Fermente. Die Analogie ist aber noch gröfser, denn ebenso wie eine geringe Menge Schwefelsäure die Wirkung des oxydirenden Fermentes der Champignons auf das Tyrosin aufhebt, verhindern ebenso 10 bis 15 cg dieser Säure die Reaction des Indigos auf Schwefelwasserstoff. *Wt.*

B. W. Gerland. Indigotin und Nitrobenzol[2]). — Verfasser bringt ergänzende Angaben zu seinem Verfahren der Indigobestimmung durch Extraction mit Nitrobenzol[3]). 100 ccm kochendes Nitrobenzol lösen 0,5 bis 1 g Indigotin; bei gewöhnlicher Temperatur lösen 25 ccm nur $^1/_{10}$ mg Indigo, durch Abkühlen erhält man leicht übersättigte Lösungen, die 0,000225 g in 25 ccm enthalten, jedoch bei den in Betracht kommenden Mengen vernachlässigt werden können. Die concentrirte Lösung des Indigos in heifsem Nitrobenzol ist roth und bleibt auch beim Abkühlen roth, wird aber durch Berührung, z. B. mit einem Glasstück, wieder blau. Reines Nitrobenzol für die Zwecke dieser Bestimmung wird am besten durch Ausfrieren gewonnen. Die aus dem Nitrobenzol ausgeschiedenen Indigokrystalle sind auf dem Filter mit Säuren und Alkohol zu extrahiren, zu trocknen und zu wägen, hieraut mit Benzol zu waschen, mit concentrirter Salzsäure zu digeriren, nach Wasserzusatz zu kochen, dann mit Sodalösung zu kochen,

[1]) Bull. soc. chim. [3] 17, 669. — [2]) Chem. Soc. Ind. J. 16, 108—109. — [3]) Daselbst 15, 16; JB. f. 1896, S. 2314.

zu trocknen und abermals zu wägen. Die Resultate stimmen unter sich sehr genau, gegenüber der Oxydationsmethode werden bald höhere, bald niedrigere Werthe erhalten. Bei Extraction von Geweben ist dieses vorher durch Säuren zu zerstören. *Bl.*

Albert Brylinski. Untersuchung des Indigos[1]. — Von den für praktische Zwecke allein geeigneten maſsanalytischen Methoden sind die Oxydationsmethoden nicht zu empfehlen, da die Resultate bei mit fremden organischen Substanzen stark verunreinigten Sorten viel zu hoch ausfallen. Von den Reductionsmethoden ist die von Engel[2] vorgeschlagene Titration der Lösung der Disulfosäure mit Vanadinlösung der Reduction mit Calciumhydrosulfit vorzuziehen, da die Vanadinlösung haltbarer ist als die Hyposulfitlauge, da in einer Kohlendioxydatmosphäre gearbeitet werden kann (während die Hyposulfitmethode Leuchtgas oder Wasserstoffatmosphäre braucht), weil die Gegenwart von Eisenverbindungen nicht stört und weil bei Hyposulfit Nebenreactionen die Genauigkeit beeinträchtigen. Das rasch ausführbare colorimetrische und das Ausfärbungsverfahren ist ungenau. Zur Herstellung der Vanadinlösung werden 10 g vanadinsaures Ammon in 100 g concentrirter Schwefelsäure unter gelindem Erwärmen gelöst und zu der in 2 Liter Wasser von 50° gegossenen Lösung 50 g Zinkstaub zugesetzt. Es wird bis zur blauvioletten Färbung geschüttelt, filtrirt und in CO_2-Atmosphäre aufbewahrt. Der Titer der Lösung wird auf reines, als Disulfosäure gelöstes Indigotin gestellt. Bei der Titration wird die in CO_2-Atmosphäre befindliche Indigosulfosäurelösung allmählich heller und zuletzt gelb. Der Uebergang durch Grünlichgrau ist der Endpunkt. Wenn das Indigo Eisen enthält, setzt man der schwefelsauren Lösung vor der Titration etwas schwefelsaure Vanadintrioxydlösung zu, welche, ohne Indigo anzugreifen, die Ferrisalze reducirt. *Bl.*

C. Brandt. Analyse des käuflichen Indigos[3]. — Bei Schneider's Verfahren wird das Naphtalin durch Anilin ersetzt. Das Lösungsmittel wird durch verdünnte Salzsäure entfernt und der mit heiſsem Wasser und Alkohol gewaschene Indigoniederschlag gewogen. *Bl.*

J. Groſsmann. Indigobestimmung durch Permanganat[4]. — Die directe Titration (der Sulfosäure) ist sehr ungenau, dagegen nach Aussalzen des Farbstoffs, wie es Rawson vorgeschlagen hat,

---

[1]) Bull. de la soc. ind. Mulhouse 67, 331—345, Auszug; Monit. scientif. [4] 11, II, 862—866. — [2]) Bull. de la soc. ind. Mulhouse 66, 61. — [3]) Rev. intern. falsific. 10, 130—131; Ref.: Chem. Centr. 68, II, 813. — [4]) Chem. Soc. Ind. J. 16, 974—975.

sehr zufriedenstellend, besonders werthvoll in Verbindung mit Verfassers Färbeprobe. *Bl.*

Badische Anilin- u. Sodafabrik in Ludwigshafen a. Rh. Verfahren zur Erzeugung von Indigofärbungen auf der vegetabilischen Faser. Franz. Pat. Nr. 267 627 [1]). — Küpenfärbungen mit reinem oder raffinirtem Indigo fallen in Folge der Abwesenheit der in natürlichem Indigo enthaltenen Nebenbestandtheile, welche die Rolle von Beizen spielen, weniger gut aus. Es können nun diese wichtigen Nebenbestandtheile (Indigoleim) für die Färberei mit reinem Indigo mit Vortheil durch Albumin, Caseïn, Gelatine, Leimsorten überhaupt, Seife, Harzseife, Englishgum, Stärke oder Türkischrothöl ersetzt werden. *Sd.*

V. H. Soxhlet in Berlin. Verfahren zum Ersparen von Indigo beim Färben von Wolle in der Indigoküpe. D. R.-P. Nr. 94015 [2]). — Die Wolle wird vor dem *Färben in der Indigoküpe* mit einer Lösung behandelt, welche Permanganat und schwefligsaure Salze der Thonerde und des Chroms enthalten. Das Beizen geschieht schon bei 20 bis 22°. Die dann in der Küpe erzielten Färbungen sind tiefblau und vollkommen waschecht. *Sd.*

S. Gabriel u. Georg Eschenbach [3]) wiesen nach, dafs das *o-Dinitrocyandibenzyl* nicht analog dem Tricyandibenzyl, welches, wie S. Gabriel und Th. Posner [4]) fanden, bei der Verseifung eine Anhydrobase von der Formel $C_{17}H_{11}NO_3$ liefert, ebenfalls eine Anhydrobase von der Formel $C_{15}H_{12}N_2$, sondern eine um 2 At. Wasserstoff ärmere Verbindung von der Formel $C_{15}H_{10}N_2$ giebt, welche von ihnen als eine Combination von Chinolin und Indol angesehen und deshalb als *Chinindolin* bezeichnet wird. Die Darstellung des zuerst von E. Bamberger [5]) beschriebenen o-Dinitrocyandibenzyls geschah in der Weise, dafs Cyankalium (10,7 g) in der Wärme in Methylalkohol (260 ccm) gelöst, diese Lösung dreiviertel Stunden mit o-Nitrobenzylchlorid (26 g) gekocht, der Methylalkohol dann möglichst schnell auf dem Wasserbade abdestillirt, der Rückstand mit heifsem Wasser versetzt, und das dabei sich abscheidende o-Dinitrocyandibenzyl aus einem Gemisch von Eisessig (20 ccm) und Alkohol (5 ccm) auskrystallisirt wurde. Das so gewonnene o-Dinitrocyandibenzyl (2 g), $C_{15}H_{11}N_3O_4$, wurde durch Kochen mit Bromwasserstoffsäure (10 ccm) vom specifischen Gewicht 1,47 verseift und auf diese Weise in *o-Dinitrodibenzyl-α-carbonsäure*, $(NO_2)C_6H_4CH_2CH(COOH)C_6H_4(NO_2)$,

[1]) Chemikerzeit. 21, 1005. — [2]) Färberzeit. 8, 362. — [3]) Ber. 30, 3017—3022. — [4]) Ber. 27, 2492. — [5]) JB. f. 1886, S. 665 ff.

übergeführt, welche aus Eisessig in rhomboëderähnlichen Krystallen oder in beiderseitig zugespitzten Nadeln krystallisirt, bei 170° schmilzt, sich in warmem Alkohol, sowie auch in Ammoniak, fixen und kohlensauren Alkalien löst und aus diesen Lösungen durch Säuren wieder abgeschieden wird. Die Reduction dieser o-Dinitrodibenzyl-α-carbonsäure wurde in der Weise bewirkt, dafs die Säure (8 g) in Ammoniak gelöst und die Lösung in eine heifse, mit Ammoniak übersättigte Lösung von krystallisirtem Eisenvitriol (85 g) in Wasser (200 ccm) eingetragen wurde. Die aus der wässerigen Lösung sich dann abscheidende neue Base kann auch direct aus dem o-Dinitrocyandibenzyl dadurch erhalten werden, dafs man dasselbe (4 g) mit alkoholischem, mit Schwefelwasserstoff übersättigtem Ammoniak (50 ccm) vier Stunden lang im geschlossenen Rohre auf 100° erhitzt. Die so gewonnene neue Base hat die Formel $C_{15}H_{10}N_2$ und wird als *Chinindolin* bezeichnet. Sie löst sich nur spurenweise in heifsem Benzol, Essigäther und Alkohol, noch weniger in heifsem Chloroform und Aether, schwer in siedendem Amylalkohol, besser in siedendem Benzol oder Anilin. Aus ihrer Lösung in heifsem Eisessig fällt sie nicht beim Erkalten, sondern beim Verdünnen mit Wasser aus. Sie krystallisirt in feinen, gelben, flachen Nadeln und schmilzt unter voraufgehender Sinterung bei 342 bis 343°; auf dem Uhrglase erhitzt, schmilzt sie und verflüchtigt sich dabei unter Verbreitung eines gelben Rauches, der sich zu einem Haufwerk gelblicher, irisirender Blättchen an den kälteren Theilen des Glases wieder verdichtet. Das *Chlorhydrat der Base*, $C_{15}H_{10}N_2 . HCl$, krystallisirt in langen, feinen, gelben, unter Zersetzung bei ca. 280° schmelzenden Nadeln. Das *Chloroplatinat*, $(C_{15}H_{10}N_2)_2 . H_2PtCl_6$, wird als weifslichgelber, mikrokrystallinischer Niederschlag erhalten. Die *Acetylverbindung*, $C_{15}H_9N_2(COCH_3)$, entsteht beim Kochen der Base mit Essigsäureanhydrid und bildet lange, etwas abgeflachte, schwach gelblichweifse, bei 185° schmelzende, in Benzol und Xylol leicht, in Methylalkohol schwer lösliche Nadeln. Ein *Nitroderivat* der Base, $C_{15}H_9N_2(NO_2)$, endlich wird beim Erhitzen der Base mit Salpetersäure vom spec. Gew. 1,40 erhalten. Es krystallisirt aus Nitrobenzol in langen, feinen, häufig radial angeordneten, bei 290° noch nicht schmelzenden Nadeln.

Wt.

Pyrongruppe.

Zur Ergänzung ihrer früheren [1]) Angaben über die Tetrahydropyronderivate, welche aus Aldehyden und Verbindungen wie Acetondicarbonester entstehen, theilten P. Petrenko-Kritschenko und D. Plotnikoff [2]) mit, dafs dieselben, wie am Pyronderivat aus Benzaldehyd und Acetondicarbonester festgestellt werden konnte, unter Austritt von Wasser und Oeffnung des Ringes leicht in ungesättigte Ketone übergehen:

$$\begin{array}{c} CH_2-CO-CH_2 \\ | \qquad\quad | \\ C_6H_5-CH-O-CH-C_6H_5 \end{array} = H_2O + \begin{array}{c} CH-CO-CH \\ \| \qquad\quad \| \\ C_6H_5-CH \quad CH-C_6H_5 \end{array}$$

Dibenzylidenaceton.

Die Reaction erfolgt glatt beim Kochen mit verdünnt-alkoholischer Salzsäure. *Dd.*

A. Peratoner. Ueber die Constitution der Mekonsäure [3]). — Mekonsäure-Aethyläther wurde mit Barytwasser gekocht, dabei entstand Oxalsäure und *Aethylacetoläther*; unter Berücksichtigung dieses Resultates und älterer Thatsachen wird dem *Mekonsäure-Triäthyläther* folgende Formel zugeschrieben:

$$\begin{array}{c} C_2H_5.COO.C-O-C.COOC_2H_5 \\ \| \qquad\quad \| \\ HC-CO-C.OC_2H_5 \end{array}$$

Ld.

E. Rap [4]) erhielt *α-Acetylcumarin*, $C_{11}H_8O_3$, durch achtstündiges Erhitzen äquimolekularer Mengen von Salicylaldehyd (12 g) und Acetessigäther (12 g) mit der vierfachen Menge Essigsäureanhydrid, wobei am besten die Temperatur nicht über 105° gesteigert wird. Dasselbe krystallisirt in weifsen, langen, bei 123 bis 124° schmelzenden und bei 110° wieder fest werdenden, in verschiedenen organischen Lösungsmitteln leicht, in kaltem Wasser nicht, in heifsem Wasser etwas löslichen Nadeln. Mit Phenylhydrazin in essigsaurer Lösung verbindet es sich zu einem sehr schöne, orangegelbe, bei 181 bis 182° schmelzende Nadeln bildenden *Hydrazon*, $C_{11}H_8O_2.N_2HC_6H_5$. Beim Behandeln desselben mit Brom in Schwefelkohlenstofflösung erhält man ein *β-Monobrom-α-acetylcumarin* in sehr feinen, langen, seideglänzenden, bei 161 bis 162° schmelzenden und bei 166° sich zersetzenden Krystallen, welches das Brom im Cumarinkern enthält, da es beim Schmelzen mit Kali Salicylsäure liefert. Der zu den hier beschriebenen Ver-

[1]) JB. f. 1896, S. 672, 745. — [2]) Ber. 30, 2801—2803. — [3]) Chemikerzeit. 21, 40. — [4]) Gazz. chim. ital. 27, II, 498.

suchen verwendete Salicylaldehyd destillirte zum kleinen Theil zwischen 100 und 194° über. Dieser zwischen 100 und 194° siedende Antheil lieferte beim Behandeln mit Acetessigäther in der oben angegebenen Weise einen in dicken, harten, durchsichtigen, bei 103 bis 104° schmelzenden Prismen krystallisirenden *Körper*, der beim Behandeln mit Phenylhydrazin eine Nadeln vom Schmelzp. 142° bildende stickstoffhaltige *Verbindung* gab. Die Constitution dieser beiden Körper ist noch nicht aufgeklärt. *Wt.*

H. v. Pechmann[1]) wies in einer Mittheilung über *basische Cumarine* darauf hin, dafs die von ihm und C. Duisberg[2]) gefundene Synthese von Cumarinen aus Phenolen und Acetessigäther sich auch auf *Amidophenole* übertragen lasse, wobei wahrscheinlich *Amidocumarine* und Abkömmlinge derselben entstehen. Wie bei den Phenolen, so verläuft die Reaction auch bei den Amidophenolen in der Metareihe am leichtesten. Er erhielt bis jetzt wohl definirte Verbindungen aus m-Amidophenol und Dimethyl-m-amidophenol und wurde das wahrscheinlich nach der Gleichung: $C_6H_4[-N(CH_3)_2, -OH] + CH_3COCH_2COOC_2H_5 = C_6H_3[-N(CH_3)_2, -O, -C(CH_3)=CH-CO] + H_2O + C_2H_6O$ aus Dimethyl-m-amidophenol und Acetessigäther entstehende Condensationsproduct, welches wohl als ein *Dimethylamido-β-methylcumarin* aufzufassen ist, näher beschrieben. Dasselbe krystallisirt aus verdünntem Alkohol in gelben, grünlich fluorescirenden, bei 143° schmelzenden, wasserhaltigen Nadeln, welche an trockener Luft verwittern, wobei sie weifs werden und die Fluorescenz in Roth umschlägt. Die Lösungen in Alkohol, Aether u. s. w. fluoresciren violett. Die Verbindung ist eine Base und bildet mit Mineralsäuren krystallisirende Salze, deren Lösungen schwach kupferrothe Fluorescenz zeigen. Beim Erhitzen der Verbindung mit Alkalien entstehen unter Sprengung des Lactonringes Salze einer nicht existenzfähigen Cumarinsäure, welche bei längerem Kochen in eine relativ beständige o-Cumarinsäure übergeht. Brom kann addirt und substituirt werden. *Wt.*

G. Bruni[3]) untersuchte das schon von Ciamician und Silber[4]) durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid und Natriumacetat auf Cotoin erhaltene *Acetylderivat des Monomethyl-m-dioxy-β-phenylcumarins* und das daraus gewonnene *Monomethyl-m-dioxy-β-phenylcumarin*, um zu entscheiden, woher die gelbe Farbe dieser

---

[1]) Ber. 30, 277. — [2]) JB. f. 1883, S. 1068. — [3]) Gazz. chim. ital. 27, I, 574. — [4]) Daselbst 24, II, 407.

beiden Verbindungen herrührt, da das daraus dargestellte m-Dioxy-β-phenylcumarin und sein Acetylderivat, welche Verbindungen von Kostanecki und Weber[1]) auch auf anderem Wege erhalten wurden, weiſs sind und die diesen isomeren, vom hypothetischen Flavon sich ableitenden Verbindungen bekanntlich gelb gefärbt sind. Er erhielt durch zweitägiges Kochen von Cotoindiacetat (25 g) mit Essigsäureanhydrid (200 g) und frisch geschmolzenem Natriumacetat (160 g) das *Acetylderivat des Monomethyl-m-dioxy-β-phenylcumarins*, ebenso wie Ciamician und Silber (l. c.), in äuſserst feinen, seideglänzenden, hellgelb gefärbten, bei 142° schmelzenden Nadeln. Dasselbe wurde nicht mit Alkali, sondern nach der Methode von C. Liebermann[2]) zu dem *Monomethyl-m-dioxy-β-phenylcumarin*, $C_{16}H_{12}O_4$, verseift und so nach dem Entfärben mit Thierkohle aus verdünntem Alkohol in feinen, völlig weiſsen, bei 207° schmelzenden Schüppchen krystallisirt erhalten. Durch Kochen mit Essigsäureanhydrid wurde dasselbe wieder in die Acetylverbindung übergeführt und diese nunmehr in äuſserst feinen, völlig weiſsen, seideglänzenden, bei 143° schmelzenden Nädelchen erhalten. Hierdurch ist nachgewiesen, daſs die gelbe Farbe des Monomethyl-m-dioxy-β-phenylcumarins und seiner Acetylverbindung nur von einer Spur einer gelben Farbsubstanz herrührt, welche sich bei der Condensation des Cotoins mit Essigsäureanhydrid bildet und welche durch directe Reinigung der Verbindungen nicht entfernt werden kann. *Wt.*

P. Biginelli[3]) veröffentlichte eine Untersuchung über den *Einfluſs der Oxymethylgruppen bei der Diazotirung ringförmiger, Oxymethyl enthaltender, aromatischer Verbindungen.* Er erhielt *Dinitro-m-oxymethylcumarin*, $C_{10}H_6N_2O_7$, durch Eintragen von Oxymethylcumarin (1 Thl.) unter Eiskühlung in Salpetersäure vom spec. Gew. 1,5, zehn Minuten langes Stehenlassen des Reactionsproductes und Ausgieſsen desselben auf das fünf- bis sechsfache Volumen Eis. Aus Alkohol oder Aether krystallisirt dasselbe in gelben, seideglänzenden, bei 149 bis 150° schmelzenden Nadeln und wird (2,66 g) vermittelst Eisenpulver (6,72 g) und Eisessig (14,4 g mit dem doppelten Volumen Wasser verdünnt) zu *Diamidoxymethylcumarin*, $C_{10}H_{10}N_2O_3$, reducirt. Dasselbe bildet bei 227 bis 228° schmelzende, in Wasser fast nicht, in Alkohol lösliche Nadeln und wird (1 Mol.) beim Behandeln mit Kaliumnitrit (2 Mol.) und Salzsäure (2 Mol.) in mehr oder weniger complicirte Condensationsproducte

---

[1]) JB. f. 1893, S. 1398; Ber. 26, 2906. — [2]) JB. f. 1884, S. 1401; Ber. 17, 1682. — [3]) Gazz. chim. ital. 27, II, 347.

übergeführt. Das bei der Nitrirung des Oxymethylcumarins unter etwas veränderten Bedingungen gewonnene *Mononitrooxymethylcumarin*, $C_{10}H_7NO_5$, krystallisirt aus Alkohol in gelben, bei 155 bis 156° schmelzenden Nadeln, und wird unter den gleichen Bedingungen wie die Dinitroverbindung zu dem prismatische, blau fluorescirende, bei 222 bis 223° schmelzende Krystalle bildenden *Monoamidooxymethylcumarin*, $C_{10}H_9NO_3$, reducirt. Dasselbe liefert beim Kochen mit Essigsäureanhydrid eine *Acetylverbindung* $C_{11}H_{11}NO_4$ in gelben, bei 207 bis 208° und bei erneutem Schmelzen bei 211 bis 212° schmelzenden Nadeln, und beim Behandeln mit Kaliumnitrit und verdünnter Schwefelsäure auch ein Condensationsproduct. Das endlich durch Reduction des Mononitrotrimethylpyrogallols mit Zinnchlorür und Salzsäure erhaltene, aus Aether in weifsen, bei 113 bis 114° schmelzenden Nadeln krystallisirende *Monoamidotrimethylpyrogallol* liefert beim Behandeln mit Kaliumnitrit und Salzsäure ein bei 243 bis 244° schmelzende Nadeln bildendes *Condensationsproduct*, $C_{16}H_{18}O_8$, welches wahrscheinlich die Constitution eines Chinhydrons besitzt. Die Versuche zeigen, dafs bei der Diazotirung ringförmiger, Oxymethyl enthaltender Verbindungen die Oxymethylgruppen die Diazotirung der Amidoverbindungen theilweise verhindern, wobei dann zum gröfsten Theil Condensationsproducte der Amidoverbindungen und der in der ersten Reactionsphase sich bildenden Hydroxylverbindungen entstehen. *Wt.*

H. Störmer [1]) veröffentlichte im Hinblick auf eine Mittheilung von J. Hesse [2]) eine Untersuchung über die von ihm gemeinsam mit den Herren Gieseke, Schmidt und Schröder ausgeführte *Synthese von Cumaron und Cumaronderivaten aus Phenoxylacetalen.* Es gelang ihm, alle hier beschriebenen Phenoxylacetale, resp. deren Aldehyde mit einer 33 proc. Lösung von Chlorzink in Eisessig als Condensationsmittel in die zugehörigen Cumarine überzuführen. Er erhielt das *β-Naphtoxylacetal*, $C_{10}H_7OCH_2CH(OC_2H_5)_2$, durch sechsstündiges Erhitzen von β-Naphtol (9,4 g) mit Chloracetal (10 g) und der berechneten Menge Natriumäthylat (1,5 g Natrium) im geschlossenen Rohre auf 160 bis 170° als schweres, fast farbloses, unter 17 mm Druck bei 206 bis 207° siedendes Oel vom spec. Gew. 1,0654 bei 14°. Der ebenso wie der Phenoxylacetaldehyd von Pomeranz [3]) dargestellte *β-Naphtoxylacetaldehyd*, $C_{10}H_7OCH_2C(OH)_2$, bildet feine, weifse, bei 87° schmelzende, in Aether, Alkohol, Benzol leicht, in Wasser schwer lösliche Nadeln.

[1]) Ber. 30, 1700. — [2]) Daselbst, S. 1438. — [3]) Monatsh. Chem. 15, 739.

Er ist mit Wasserdämpfen nicht flüchtig und reducirt stark Fehling'sche Lösung und ammoniakalische Silberlösung. Das *Semicarbazon* erscheint in feinen, weifsen, bläulich fluorescirenden, bei 182° schmelzenden Krystallen. Das *Phenylhydrazon* stellt weifse, bei 145° schmelzende, an der Luft sich bräunende und zersetzende Krystalle dar. Das *Oxim* erscheint in voluminösen, weifsen, bei 123,5° schmelzenden, in Alkohol und in Alkalien löslichen Kryställchen. Das aus dem Oxim nach der Methode von Lach[1]) gewonnene *β-Naphtoxylacetonitril*, $C_{10}H_7OCH_2CN$, krystallisirt in weifsen, glänzenden, bei 72° schmelzenden, in Aether und Alkohol leicht löslichen Blättchen. Das durch zehn Minuten langes Erhitzen von β-Naphtoxylacetaldehyd (1 Thl.) mit einer Lösung von Chlorzink (3 Thle.) in Eisessig (10 Thle.), Eingiefsen des Reactionsproductes in Wasser und Destilliren mit Wasserdampf dargestellte *β-Naphto-α-furan*, $C_{10}H_6(-O-CH, -CH)$, krystallisirt in schönen, silberglänzenden, bei 60 bis 61° schmelzenden Nadeln, welche sich in Schwefelsäure mit grüner Farbe lösen, die beim Erwärmen schwach violett wird und schliefslich in schmutzig Blaugrün übergeht. Das *Pikrat*, $C_{12}H_8O . C_6H_2(NO_2)_3OH$, wird in rothgelben, bei 141° schmelzenden, in Aether, Alkohol und Benzol löslichen Nadeln erhalten. Die *β-Naphtofurancarbonsäure*, $C_{10}H_6(-O-C(COOH), -CH)$, bildet weifse, bei 191 bis 192° schmelzende, in Aether, Alkohol und Benzol leicht, in Wasser schwer lösliche Kryställchen. Das *α-Naphtoxylacetal* ist ein unter 18 mm Druck bei 207 bis 208° siedendes Oel vom spec. Gew. 1,0698 bei 14°. Der *α-Naphtoxylacetaldehyd* stellt grofse, kugelig strahlige, bei 86° schmelzende Aggregate dar. Das *Semicarbazon* schmilzt bei 149 bis 150°, das *Phenylhydrazon* ist sehr zersetzlich und das *Oxim* zeigt den Schmelzp. 108°. Das *α-Naphtofuran* wurde im Gegensatz zu Hesse (l. c.) nicht fest erhalten, es bildet ein schweres, stark lichtbrechendes Oel vom spec. Gew. 1,1504 bei 14° und löst sich in concentrirter Schwefelsäure mit schmutzig dunkel blaugrüner Farbe und röthlicher Fluorescenz. Das *Pikrat* schmilzt bei 113°. Das durch Erhitzen von Phenoxylacetaldehyd mit einer 33 proc. Lösung von Chlorzink in Eisessig eben bis zum Sieden, Eingiefsen des braunrothen Reactionsproductes in Wasser, Uebersättigen mit Natronlauge und Destilliren mit Wasserdampf gewonnene *Cumaron* zeigte den richtigen Siedep. 172 bis 173° und das daraus dargestellte *Pikrat* den richtigen Schmelzp. 102°.

[1]) JB. f. 1884, S. 844.

Das *p-Kresoxylacetal*, $CH_3C_6H_4OCH_2CH(OC_2H_5)_2$, wurde als eine bei gewöhnlichem Druck nicht ganz ohne Zersetzung bei 270° und unter 20 mm Druck bei 157 bis 158° siedende Flüssigkeit vom spec. Gew. 0,9959 bei 22° erhalten. Das *p-Kresoxylacetaldehydhydrat*, $C_7H_7OCH_2CH(OH)_2$, schmilzt bei 58°. Der durch Erhitzen des Hydrates im stark verdünnten Raume erhaltene *p-Kresoxylacetaldehyd*, $C_7H_7OCH_2CHO$, ist ein farbloses, süfslich aromatisch riechendes, sehr hygroskopisches, an der Luft bald wieder zum Hydrat erstarrendes, unter 27 mm Druck bei 126° siedendes Oel. Das *p-Kresoxylacetaldehydrazon* bildet feine, weifse, an der Luft sich bald röthlich färbende, bei 111° schmelzende Nadeln. Das *Semicarbazon* schmilzt bei 177°. Das *p-Kresoxylacetaldoxim* zeigt den Schmelzp. 99° und geht beim Kochen mit Essigsäureanhydrid in das grofse, breite, bei 40° schmelzende Nadeln bildende *p-Kresoxylessigsäurenitril*, $C_7H_7OCH_2CN$, über. Das *m-Kresoxylacetal*, $\underset{[3]}{CH_3}C_6H_4\underset{[1]}{O}CH_2CH(OC_2H_5)_2$, ist ein schwach aromatisch riechendes, bei 267 bis 268° siedendes Oel vom spec. Gew. 0,9728 bei 14°. Das *m-Kresoxylacetaldehydhydrat* krystallisirt in stark und durchdringend riechenden, farblosen, bei 57° schmelzenden Nadeln. Das *Oxim* bildet sehr feine, farblose, verfilzte, bei 87° schmelzende Nadeln. Das *m-Kresoxylessigsäurenitril* ist eine bei 254° siedende gelbliche Flüssigkeit von charakteristischem Nitrilgeruch. Das *o-Kresoxylacetal*, $\underset{[2]}{CH_3}C_6H_4\underset{[1]}{O}CH_2CH(OC_2H_5)_2$, bildet ein bei 262° siedendes, schwach aromatisch riechendes Oel vom spec. Gew. 0,9928 bei 22°. Das *o-Kresoxylacetaldehydhydrat* stellt farblose, bei 74° schmelzende Nadeln von durchdringendem Geruch dar. Das *o-Kresoxylacetaldehydsemicarbazon* krystallisirt aus verdünntem Alkohol in Nädelchen vom Schmelzp. 151°. Das Oxim bildet farblose, starre, bei 117° schmelzende, in Alkohol, Aether, Chloroform und Benzol leicht, in Wasser schwerer lösliche Nadeln. Zur Synthese der drei isomeren Methylcumarone wird zweckmäfsig 1 Thl. Acetal in eine Lösung von 3 Thln. Chlorzink in 10 Thln. Eisessig eingetragen, kurze Zeit erhitzt, das Reactionsgemisch mit Natronlauge übersättigt und im Dampfstrom destillirt. Das so gewonnene *p-Methylcumaron*, $CH_3C_6H_3(-O-CH, -CH)$, bildet ein farbloses, bei 197 bis 199° siedendes Oel von kohlenwasserstoffähnlichem Geruch, welches sich mit concentrirter Schwefelsäure schön dunkel rothbraun färbt. Das *Pikrat* krystallisirt in schönen, gelben, bei 73° schmelzenden Nadeln. Das *m-Methylcumaron* siedet bei 195 bis 196°, hat das

spec. Gew. 1,056 bei 16° und färbt sich mit concentrirter Schwefelsäure prachtvoll dunkelviolett. Das *Pikrat* bildet gelbe, bei 72° schmelzende Nadeln. Das aus dem m-Homosalicylaldehyd dargestellte m-Methylcumaron siedete bei 192 bis 193° und das *Pikrat* schmolz schon bei 67°. Das *o-Methylcumaron* wurde als farbloses, angenehm riechendes, bei 190 bis 191° siedendes Oel erhalten. Das *Pikrat* schmilzt bei 109°. Das *asymmetrische o-Xylenoxylacetal*, $\underset{[1.2]}{(CH_3)_2}C_6H_3\underset{[4]}{OCH_2}CH(OC_2H_5)_2$, bildet ein schwach aromatisch riechendes, unter 20 mm Druck bei 168° siedendes Oel vom spec. Gew. 0,992 bei 16°. Das *a-o-Xylenoxylacetaldehydhydrat* schmilzt nach dem Erstarren bei 38°, besitzt intensiven Geruch und ist leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether. Das *a-o-Xylenoxylacetaldoxim* bildet weifse, geruchlose, in Alkohol und Aether leicht, in Wasser schwerer lösliche, bei 99° schmelzende Nadeln. Das *Phenylhydrazon* wird in weifsgelben, an der Luft sich leicht braunroth färbenden, in Alkohol und Aether leicht, in Wasser schwerer löslichen, bei 68° schmelzenden Blättchen erhalten. Das *Semicarbazon*, $(CH_3)_2C_6H_3OCH_2{-}CH{=}N{-}NH{-}CONH_2$, stellt kleine, weifse, in Wasser schwer, in Alkohol leichter lösliche, bei 187° schmelzende Nadeln dar. Das *asymmetrische m-Xylenoxylacetal*, $\underset{[1.3]}{(CH_3)_2}C_6H_3\underset{[4]}{OCH_2}CH(OC_2H_5)_2$, ist ein farbloses, wenig riechendes, bei 273° siedendes Oel vom spec. Gew. 0,995 bei 16°. Das *a-m-Xylenoxylacetaldehydhydrat* krystallisirt in weifsen, langen, in Wasser und den organischen Lösungsmitteln löslichen, bei 62° schmelzenden Nadeln von stärkem Citronengeruch. Das *Oxim* bildet weifse, geruchlose, bei 98° schmelzende Nadeln. Das *Phenylhydrazon* schmilzt bei 91 bis 92°, das *Semicarbazon* bei 116 bis 117°. Das *p-Xylenoxylacetal*, $\underset{[1.4]}{(CH_3)_2}C_6H_3\underset{[2]}{OCH_2}CH(OC_2H_5)_2$, ist ein farbloses, bei 278 bis 279° siedendes Oel vom spec. Gew. 0.972 bei 16°. Das *p-Xylenoxylacetaldehydhydrat* schmilzt bei 63 bis 64°, das *Oxim* bei 114°, das *Semicarbazon* bei 104°. *p-Aethylphenoxylacetal*, $\underset{[1]}{(C_2H_5)}C_6H_4\underset{[4]}{OCH_2}CH(OC_2H_5)_2$, stellt eine schwach aromatisch riechende, bei 288 bis 289° siedende Flüssigkeit dar, welche beim Kochen mit sehr verdünnter Schwefelsäure in das weifse, bei 49° schmelzende, durchdringend nach Citronen riechende Blättchen bildende *p-Aethylphenoxylacetaldehydhydrat* übergeht. Das daraus erhaltene *Oxim* schmilzt bei 104°. Das aus dem a-o-Xylenoxylacetal dargestellte *m-p-Dimethylcumaron*, $C_{10}H_{10}O$, ist ein schwach gelblich gefärbtes, bei 221° siedendes, angenehm aromatisch riechendes, stark lichtbrechendes Oel vom spec. Gew.

1,060 bei 15°, welches sich mit concentrirter Schwefelsäure bordeauxroth färbt. Das *Pikrat* krystallisirt in schönen, gelben, bei 65 bis 66° schmelzenden, in Alkohol und Aether leicht löslichen Nadeln. Das aus dem a-m-Xylenoxylacetal gewonnene *o-p-Dimethylcumaron*, $C_{10}H_{10}O$, bildet ein stark lichtbrechendes, intensiv riechendes, bei 221 bis 222° siedendes Oel vom spec. Gew. 1,036 bei 16°, welches mit concentrirter Schwefelsäure eine methylviolette Färbung liefert. Das in gelben Nadeln krystallisirende *Pikrat* schmilzt bei 78 bis 79°. Das *o-m-Dimethylcumaron*, aus p-Xylenoxylacetal erhalten, siedet bei 216°, hat das spec. Gew. 1,041 bei 16° und färbt sich mit concentrirter Schwefelsäure erst violett und später beim Erwärmen tiefblau. Das *Pikrat* schmilzt bei 101°. Das *p-Aethylcumaron*, $\underset{[4]}{C_2H_5}-C_6H_3\underset{[1]}{[-O}-CH, -CH]$, erscheint als stark lichtbrechendes, bei 217 bis 218° siedendes, mit concentrirter Schwefelsäure sich anfangs bläulich rosa und später schwach blaustichig roth färbendes Oel. Das aus Pseudocumenol entstehende *Pseudocumenoxylacetal*, $(CH_3)_3C_6H_2OCH_2CH(OC_2H_5)_2$, bildet eine gelbliche, schwach und angenehm riechende, bei 290° siedende Flüssigkeit vom spec. Gew. 0,9886. Das *Pseudocumenoxylacetaldehydhydrat* krystallisirt in feinen farblosen, in Alkohol und Aether leicht, in Wasser schwerer löslichen, bei 81° schmelzenden Nadeln von intensivem Citronengeruch. Das *Aldoxim* stellt aus Wasser krystallisirt weifse, bei 110° schmelzende Nadeln dar. Das aus dem Pseudocumenoxylacetal entstehende *o-m-p-Trimethylcumaron* wird als farbloses, bei 236° siedendes Oel vom spec. Gew. 1,0205 bei 21° erhalten, welches in einer Kältemischung zu federförmigen, aber schon unterhalb 16° wieder schmelzenden Krystallen erstarrt. Das *Pikrat* erscheint in prächtigen, orangegelben, bei 105° schmelzenden Nadeln. — R. Störmer[1]) theilt im Anschlufs hieran noch mit, dafs durch Einwirkung von 1 Mol. Chloraceton auf das trockene, in Benzol suspendirte Natriumsalz des Salicylaldehyds *α-Acetylcumaron*, $C_6H_4[-O-C(COCH_3), -CH]$, in dicken, derben, bei 74 bis 75° schmelzenden, glänzenden, sehr angenehm riechenden, in Wasser ziemlich, in den organischen Lösungsmitteln leicht löslichen Tafeln erhalten wird. Beim Behandeln mit schmelzendem Aetzkali giebt es Cumaron vom Siedep. 173° und bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat liefert es die bei 190 bis 191° schmelzende Cumarilsäure. Auch reagirt es

[1]) Ber. 30, 1711.

leicht mit Hydroxylamin und Phenylhydrazin. In ganz analoger Weise scheint der γ-Bromacetessigäther und der Monochloraldehyd auf Salicylaldehydnatrium zu reagiren und bei der Condensation der Phenoxylessigsäure scheint sich das Ketocumaran oder Cumaranon [1]) zu bilden. *Wt.*

R. Störmer und O. Richter [2]) erhielten bei der *Nitrirung des Cumarons* mit Salpetersäure vom spec. Gew. 1,41 in Eisessiglösung zwei isomere *Nitrocumarone*, von denen das eine gelbe glänzende, federartig angeordnete, bei 134° schmelzende Nadeln, das andere kleine gelbe, am Licht sich leicht oberflächlich dunkel färbende, bei 85° schmelzende Nadeln bildet. Beide unterscheiden sich durch ihre verschiedene Löslichkeit in Alkohol. Als Nebenproduct entstand dabei noch die in gelben Nadeln krystallisirende, bei 228° schmelzende p-Nitrophenol-o-carbonsäure (Nitrosalicylsäure). Von diesen Nitroverbindungen ausgehend zu den entsprechenden Amidocumaronen zu gelangen, gelang nicht. Das durch Eintragen von Monobromcumaron in Salpetersäure vom spec. Gew. 1,41 erhaltene *Nitrobromcumaron*, $C_8H_4OBr(NO_2)$, krystallisirt aus verdünntem Alkohol in langen, dünnen, glänzenden, röthlichgelben, bei 132° schmelzenden Nadeln. Das in analoger Weise dargestellte *Nitrochlorcumaron*, $C_8H_4OCl(NO_2)$, bildet feine, gelbe, bei 147° schmelzende Nadeln. Aus der alkoholischen Mutterlauge wurde hier noch ein noch nicht näher untersuchter, niedriger schmelzender Körper isolirt. Bei der Nitrirung der Halogencumarone scheint eine gleichzeitige Oxydation nicht stattzufinden. *Wt.*

P. Friedländer und J. Neudörfer [3]) berichteten über *Ketocumaran und einige Condensationsproducte desselben.* Sie erhielten das Ketocumaran auf folgendem Wege: Sie stellten das schon von Tahara [4]), sowie von Besthorn, Banzhaf und Jäglé [5]) gewonnene *o-Oxyacetophenon*, $C_6H_4(-OH, -COCH_3)$, durch Umwandlung von o-Nitrophenylpropiolsäure nach den Angaben von Baeyer und Blöm [6]) in Nitrophenylacetylen, Amidophenylacetylen, Amidoacetophenon und Ueberführung des letzteren nach der Diazotirung in o-Oxyacetophenon dar und verwandelten dasselbe durch Kochen mit Essigsäureanhydrid und entwässertem Natriumacetat in das in schön ausgebildeten, sechsseitigen, bei 89° schmelzenden Tafeln krystallisirende *Acetyl-o-oxyacetophenon*, $C_6H_4(-OCOCH_3, -COCH_3)$. Dieses wurde durch Bromiren in

[1]) Siehe untenstehendes Referat; P. Friedländer u. J. Neudörfer, Ber. 30, 1077. — [2]) Ber. 30, 2094. — [3]) Daselbst S. 1077. — [4]) JB. f. 1892, S. 1519 f. — [5]) Ber. 27, 3035. — [6]) JB. f. 1882, S. 949; f. 1884, S. 899 ff.

Schwefelkohlenstofflösung in das lange, weifse, bei 67° schmelzende, einen stechenden Geruch besitzende, in den gebräuchlichen Lösungsmitteln leicht lösliche Nadeln bildende *Acetyloxyacetophenonbromid*, $C_6H_4(-OCOCH_3, -COCH_2Br)$, übergeführt, welches beim Kochen mit Kreide und Wasser in das *Ketocumaran*, $C_6H_4(-O-, -CO-CH_2)$, übergeht. Dasselbe stellt weifse, an der Luft sich leicht bräunlich färbende, bei 97° schmelzende, in den gebräuchlichen Lösungsmitteln leicht, in Wasser und Ligroin ziemlich schwer lösliche, mit Wasserdämpfen leicht flüchtige Nadeln dar von charakteristischem, süfslichem Geruch. Es löst sich in Natronlauge und wird durch Säuren aus der alkalischen Lösung unverändert wieder ausgefällt, erwärmt man aber die alkalische Lösung, so tritt Gelbfärbung ein und nach dem Ansäuern läfst sich die Anwesenheit von Salicylaldehyd nachweisen. Durch Wasserstoffsuperoxyd oder besser noch durch Fehling'sche Lösung wird das Ketocumaran zu einer fuchsinrothen, alkalilöslichen Verbindung oxydirt, welche als stickstofffreies Indigblau aufzufassen ist. Durch Condensation sowohl des o-Oxyacetophenonbromids als auch des Ketocumarans entstehen Flavonderivate, und bildet das durch Einwirkung von concentrirter Salzsäure auf eine alkoholische Lösung gleicher Moleküle Ketocumaran und Benzaldehyd gewonnene *Flavon*, $C_{15}H_{10}O_2$, sehr schwach gelbbräunlich gefärbte, in den gebräuchlichen Lösungsmitteln leicht, in Wasser und Alkalien nicht lösliche, bei 108° schmelzende und in concentrirter Schwefelsäure sich mit orangegelber Farbe lösende Krystalle. Das durch Condensation von Protocatechualdehyd mit Ketocumaran gewonnene *Dioxyflavon*, $C_{15}H_{10}O_4$, krystallisirt aus verdünntem Alkohol in bräunlichgelben, bei 224° schmelzenden Nädelchen, welche sich in Soda und verdünnter Natronlauge mit braunrother, in concentrirter Natronlauge mit intensiv blauvioletter, in concentrirter Schwefelsäure mit orangegelber Farbe lösen. Der Körper ist ein kräftiger Beizenfarbstoff, welcher Thonerdebeize orange, Eisen- und Chrombeizen braun anfärbt. Die *Acetylverbindung* bildet farblose, bei 134° schmelzende Nädelchen. Das durch Condensation von Piperonal mit Ketocumaran gewonnene *Methylendioxyflavon*, $C_{16}H_{10}O_4$, krystallisirt aus Eisessig in intensiv gelben, bei 192° schmelzenden, in Alkalien unlöslichen, in concentrirter Schwefelsäure mit eosinrother Farbe löslichen Nädelchen. *Wt.*

A. Reychler[1]) theilte mit, dafs er beim sechsstündigen Erhitzen von Salicylaldehyd (61 g) mit Essigsäureanhydrid (102 g)

[1]) Bull. soc. chim. [3] 17, 515—517.

im geschlossenen Rohre auf 180° nicht, wie er erwartet hatte, Acetylsalicylaldehyd, sondern *Cumarin* erhalten habe. *Wt.*

J. Brüll u. P. Friedlaender. Ueber Flavonderivate. IV [1]). — Die Verfasser ergänzen die seitherigen Berichte [2]) über die Reaction zwischen Aldehyden und in der Seitenkette chlorirten oder bromirten o-Oxyacetophenonen. Das *Diacetylresacetophenon* wird jetzt am bequemsten gewonnen, indem man Resacetophenon (2-4-Dioxyacetophenon) eine halbe Minute mit 2 Thln. Essigsäureanhydrid und 1 Thl. Natriumacetat kocht und dann in Wasser gießt. Bei der Bromirung dieses Diacetylresacetophenons entstehen neben festen auch ölige Producte. Erstere enthalten das Halogen im Kern, letztere in der Seitenkette. Die öligen Producte wurden denn auch zur Condensation mit Aldehyden verwendet oder aber es wurde aus ihnen das *m-Oxyketocumaran* abgeschieden [3]). Zu diesem Zwecke werden die öligen Producte mit ca. 200 Thln. Wasser unter allmählichem Zusatz von ca. 2 Mol. Sodalösung gekocht. Nachdem die Oele in Lösung gegangen sind, wird filtrirt, mit Salzsäure angesäuert und mit Natriumchlorid versetzt. Das ausgefällte Oxyketocumaran wird nach dem Abfiltriren und Trocknen zunächst mit kaltem Alkohol extrahirt und dann aus heifsem Wasser umkrystallisirt, Schmelzp. 243°. *Die Acetylverbindung* schmilzt bei 80,5°. Dieses Oxyketocumaran verhält sich, bezüglich seiner Condensationsfähigkeit mit Aldehyden, wie das Dioxyketocumaran, Anhydroglycopyrogallol [4]). Ferner sind die aus der Condensation desselben mit Aldehyden durch Säuren oder Alkalien hervorgehenden Flavonderivate identisch mit denen, welche durch Condensation der öligen Bromproducte mit den Aldehyden durch Alkali entstehen. Wenn gleiche Moleküle des Oxyketocumarans und Protocatechualdehyds in alkoholischer Lösung mit überschüssiger rauchender Salzsäure erwärmt werden, so scheiden sich rothe Flocken ab, die als das Salzsäure-Additionsproduct des *Trioxyflavons* aufzufassen sind. Aus heifsem Wasser krystallisirt das *Trioxyflavon*,

$$OH.C_6H_3\langle{}^{O}_{CO}\rangle \begin{matrix} C.C_6H_3(OH)_2 \\ \| \\ CH \end{matrix}$$

[1]) Ber. 30, 297. — [2]) Ber. 29, 878, 1752, 2430; JB. f. 1896, S. 1435, 1436. — [3]) Die Verfasser schlagen für die Verbindung

$$C_6H_4\langle{}^{O}_{CO}\rangle CH_2$$

den Namen *Ketocumaran* vor. — [4]) Ber. 29, 878.

in hellgelben Nädelchen. In concentrirter Schwefelsäure löst es sich mit orangerother, in Natronlauge mit intensiv rothvioletter Farbe. Das *Triacetylderivat* bildet farblose Nadeln, Schmelzp. 168°. Mit Thonerdebeizen geht es orangegelb gefärbte, mit Eisen- und Chrombeizen braun gefärbte Verbindung ein. Das *Dioxyflavon* aus m-Oxyketocumaran und m-Oxybenzaldehyd stellt gelbe Nädelchen dar, die sich in concentrirter Schwefelsäure wie in Alkalien mit gelber Farbe lösen. *Monomethylresacetophenon* oder *Peonol* wird nach dem oben angegebenen Verfahren acetylirt. Bei der Bromirung dieses Körpers, die am besten in Schwefelkohlenstofflösung und im Sonnenlicht vorgenommen wird, tritt ebenfalls, in Folge der Verseifung der Acetylverbindung durch den entstehenden Bromwasserstoff, ein Theil des Halogens in den Kern. Die beiden Bromderivate sind leicht zu trennen, da das im Kern substituirte Product viel schwerer löslich ist als das andere. Deshalb wird nach dem Verdampfen des Schwefelkohlenstoffs der Rückstand mit kaltem Alkohol verrieben und filtrirt. Im Filtrate ist das in der Seitenkette bromirte *Acetylpeonol*, $C_6H_3 .(O.COCH_3).(OCH_3).CO.CH_2.Br$, enthalten, das nach dem Abdestilliren des Alkohols und Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol oder Petroläther in compacten, farblosen Krystallen, Schmelzp. 86 bis 87°, gewonnen wird. Die alkoholische Lösung wird durch Eisenchlorid nicht gefärbt. Das schwer lösliche Bromderivat krystallisirt aus heifsem Alkohol in langen, weifsen Nadeln, Schmelzp. 171°. Die alkoholische Lösung wird durch Eisenchlorid intensiv violett gefärbt. Das in der Seitenkette bromirte Acetylpeonol liefert mit Aldehyden unter dem Einflufs von Alkalien die erwarteten Condensationsproducte: 1. mit Benzaldehyd das *m-Methoxyflavon*, das aus verdünntem Alkohol in farblosen Blättchen krystallisirt, bei 143,5° schmilzt und sich in concentrirter Schwefelsäure mit gelber Farbe löst; 2. mit Piperonal eine Verbindung, die aus Alkohol in gelben, glänzenden Blättchen krystallisirt, bei 175° schmilzt und sich in concentrirter Schwefelsäure mit eosinrother Farbe löst; 3. mit Furfurol eine aus verdünntem Alkohol in gelblichen Nadeln krystallisirende Verbindung, Schmelzp. 136°. *Kb.*

P. Friedlaender und L. C. Schnell. Ueber einige Ketone der Phloroglucinreihe. Untersuchungen über Flavonderivate. VII[1]. — Die seither durch Condensation von in der Seitenkette chlorirten oder bromirten Oxyacetophenonen mit Aldehyden dargestellten Flavonderivate leiten sich vom Pyrogallol, Resorcin oder Phenol

[1]) Ber. 30, 2150—2155.

ab. Verfasser dehnt diese Reaction nun auch auf das Phloroglucin aus. Der Versuch zur Darstellung des symmetrischen Trioxyacetophenons aus Phloroglucin mittelst der Nencki'schen Reaction (Eisessig + $ZnCl_2$) ergab kein positives Resultat. Dagegen konnte aus Phloroglucintrimethyläther und Acetylchlorid bezw. Chloracetylchlorid mit Hülfe von Chloraluminium das *Trimethoxy-Acetophenon* bezw. *-Phenacylchlorid* erhalten werden. Als Material zur Darstellung des Trimethylphloroglucins diente das Leucotin (Cotorindenrückstände). Diese Rückstände, die aus Hydro- und Proto-Cotoin bestanden, wurden durch vier- bis fünfstündiges Kochen mit 0,85 Thln. Jodmethyl und 0,24 Thln. Natronlauge in methylalkoholischer Lösung vollständig methylirt. Die entstandene alkaliunlösliche Verbindung [1]) wurde dann in Mengen von 30 bis 50 g mit der dreifachen Menge Natronlauge aus eisernen Retorten destillirt und das Product durch Destillation mit Wasserdampf gereinigt. Die Ausbeute an Trimethyläther betrug 20 bis 25 Proc. *Trimethylphloroacetophenon* entsteht, wenn das Trimethylphloroglucin in 15 Thln. Petroläther gelöst und diese Lösung nach Zusatz der berechneten Menge Acetylchlorid unter mäfsigem Erwärmen allmählich mit Chloraluminium versetzt wird. Nach Beendigung der Reaction wird der Petroläther von der rothbraunen Chloraluminiumverbindung abgegossen und letztere mit Eiswasser zersetzt. Nach dem Auskochen des Reactionsproductes mit verdünnter Natronlauge wird der Rückstand aus Aether und Alkohol umkrystallisirt. Die Verbindung bildet farblose, lange, gestreifte Prismen oder Säulen, Schmelzp. 97 bis 98°. Die alkoholische Lösung wird durch Eisenchlorid nicht gefärbt. Setzt man nach dem Abgiefsen des Petroläthers noch mehr Chloraluminium zu und erwärmt gelinde eine Stunde, so tritt partielle Verseifung ein [2]). Es bildet sich *Dimethylphloroacetophenon*, das aus Alkohol in feinen Nädelchen krystallisirt, Schmelzp. 85 bis 88°. Die alkoholische Lösung wird durch Eisenchlorid tief violett gefärbt. *Dimethylphloroacetophenonchlorid* (Dimethoxy - oxy - phenacylchlorid) entsteht analog dem Dimethylphloroacetophenon aus Trimethylphloroglucin, Chloracetylchlorid und Aluminiumchlorid. Die Verbindung krystallisirt aus Alkohol in farblosen, feinen Nadeln, Schmelzp. 142 bis 144°, und die alkoholische Lösung derselben wird durch Eisenchlorid intensiv violett gefärbt. Neben diesem Phenacylchlorid bilden sich noch ein in kaltem Alkohol löslicher,

---

[1]) Ann. Chem. **199**, 54; Ber. **25**, 1123. — [2]) Vgl. Gattermann, JB. f. **1892**, S. 1417; Ber. **25**, 3531.

nicht näher untersuchter Körper vom Schmelzp. 115 bis 120°, und ein mit Wasserdampf flüchtiges, sich an der Luft färbendes Oel, das die Augen und Nasenschleimhäute sehr heftig reizt. Verfasser vermuthet in letzterem das *Trimethylphloroacetophenonchlorid.* Durch Abspaltung von HCl geht das Phenacylchlorid in *Dimethoxyketocumaran* über. Hierzu wird das feinst vertheilte Chlorid mit 1 Mol. Soda kurz erwärmt und hierauf die Mischung angesäuert. Das Ketocumaran krystallisirt aus Wasser unter Zusatz von Thierkohle in farblosen Nadeln, Schmelzp. 136 bis 138°. Es ist nur in Wasser und Ligroin schwer löslich. Fehling's Lösung färbt es intensiv rothviolett. Die Condensation des Phenacylchlorids und des Ketocumarans mit Aldehyden vollzieht sich in der Kälte in verdünnter Lösung bei Anwendung von wenig Natronlauge und die Producte sind identisch. Das Condensationsproduct mit Benzaldehyd krystallisirt aus Alkohol in feinen, seideglänzenden, kaum gefärbten Nadeln, Schmelzp. 150 bis 152°, die in Alkalien und Wasser unlöslich sind. Die Lösung in concentrirter Schwefelsäure ist gelborange, die Färbung verschwindet beim Verdünnen. Eisenchlorid färbt die Lösung nicht. Trotz der analytischen Resultate lassen die Verfasser noch unentschieden, ob wirklich in der Verbindung das Dimethylchrysin vorliegt. Das Condensationsproduct mit Piperonal krystallisirt aus Alkohol in kleinen gelben Kryställchen, Schmelzp. 220 bis 224°. Es löst sich in concentrirter Schwefelsäure mit carminrother Farbe. Das Condensationsproduct mit Protocatechualdehyd färbt Aluminiumbeize orangegelb, Chrombeize gelbbraun. Die Farbe der Lösung dieser Verbindung in Soda ist braungelb, in Natronlauge dagegen rothviolett. Das Condensationsproduct mit Furfurol krystallisirt in bräunlichgelben, glitzernden Nädelchen, Schmelzp. 177 bis 179°. Die Lösung desselben in concentrirter Schwefelsäure ist rothorange und wird beim Verdünnen mit Wasser gelb. *Kb.*

J. Herzig. Ueber das Morin und die Constitution der Flavon- und Flavonolderivate [1]). — Verfasser giebt zunächst einen Ueberblick über die bis jetzt erlangten Resultate und theilt anschliefsend die Ergebnisse seiner Untersuchung über die Bromirung des Morins in alkoholischer Lösung mit. Den hierbei entstehenden Körper haben Benedikt u. Hazura bereits als *Aethyltetrabrommorin* erkannt. Bei der Behandlung dieses Aethers mit Salzsäure entsteht *Tetrabrommorin*, Schmelzp. 258°. Dieselbe Verbindung kann auch aus Morin und Brom in Eisessiglösung dargestellt

---

[1]) Monatsh. Chem. 18, 700.

werden. Das Acetylderivat des letzteren, das sich bei der Behandlung desselben mit Anhydrid und Natriumacetat bildet, krystallisirt aus Alkohol in weifsen Nadeln, Schmelzp. 192 bis 194°. Jodwasserstoff zerlegt dagegen das Aethyltetrabrommorin in Morin, Schmelzp. 285°. Der Aether des Tetrabrommorins krystallisirt mit 4 Mol. Wasser. 2 Mol. Wasser gehen im Vacuum oder beim Erhitzen auf 100° verloren. Acetanhydrid verwandelt das Aethyltetrabrommorin in ein Tetraacetylderivat, Schmelzp. 116 bis 120°. Tetrabrommorin ist ein Beizenfarbstoff, der Aethyläther zeigt indessen diese Eigenschaften nicht mehr. Verdünntes Alkali spaltet aus dem Aether Brom ab. Morin und Tetrabommorin einerseits, Aethyltetrabrommorin und sein Acetylderivat andererseits geben mit concentrirter Schwefelsäure charakteristische Farbenreactionen. Verfasser ist nicht der Ansicht, dafs das Entstehen des Aethers bei der Einwirkung von Brom auf die alkoholische Lösung des Morins allein durch die Wirkung des Bromwasserstoffs bedingt ist, denn weder Morin noch Tetrabrommorin lassen sich mit alkoholischer Salzsäure oder Bromwasserstoff ätherificiren. Vielmehr ist die Mitwirkung von freiem Brom nothwendig, da in der That durch vorsichtiges Zutropfen von Brom zu dem in Alkohol suspendirten Tetrabrommorin sehr leicht und quantitativ das Aethyltetrabrommorin entsteht. *Kb.*

Richard Meyer und Alfred Conzetti. Ueber 3-6-Dioxyxanthon [1]). — Bei der Zersetzung des Fluoresceïnchlorids [2]) durch Natronhydrat in der Wärme entsteht neben Benzoësäure, Dioxybenzoylbenzoësäure, Resorcin auch *Tetraoxybenzophenon*, das nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus heifsem Wasser unter Zusatz von Thierkohle gelbe Nädelchen bildet, Schmelzp. 193 bis 195°. Ausbeute etwa 10 Proc. des angewandten Chlorids. Wenn das Tetraoxybenzophenon ein bis zwei Stunden auf 220 bis 230° erhitzt wird, geht es in *Dioxyxanthon* über, das man der erkalteten und erstarrten Masse, nach Entfernung event. unzersetzten Tetraoxybenzophenons durch Waschen mit Aether, durch Alkali entzieht. Aus der intensiv blauviolett fluorescirenden Lösung fällt durch Ansäuern die Verbindung wieder aus, die man schliefslich durch Umkrystallisiren aus wässerigem Alkohol in feinen, nahezu farblosen Nädelchen gewinnt. Zwischen 300 bis 350° erleidet der Körper Zersetzung, ohne zu schmelzen. Verfasser interpretiren die Reaction wie folgt: Der Haupttheil des Chlorids zerfällt bei der Einwirkung des Alkalis in Fluoresceïn, welches weiter in Dioxy-

---

[1]) Ber. 30, 969. — [2]) Ber. 28, 428.

benzoylbenzoësäure und Resorcin zerfällt [1]). Ein kleiner Theil wird dagegen in gleicher Weise gespalten wie Fluoran [2]) und zwar in Benzoësäure und Dichlorxanthon. Letzteres geht dann unter Wasseraufnahme und unter Ersatz der Chloratome durch Hydroxyle in Tetraoxybenzophenon über. Verfasser verweisen noch auf die nahen Beziehungen, welche bestehen zwischen dem 3-6-Dioxyxanthon und dem von Biehringer dargestellten Tetramethyldiamidoxanthon [3]), und ferner dem von Möhlau und Koch [4]) dargestellten Formaldehydoxyfluoron. Gegenüber den Eigenschaften anderer Oxyxanthone fällt die Fluorescenz der alkalischen Lösung des 3-6-Dioxyxanthons auf. Verfasser sehen darin von Neuem den bestimmenden Einflufs, welchen die Isomerie auf die Fluorescenzerscheinungen ausübt. *Kb.*

Pyridingruppe.

P. F. Trowbridge und O. C. Diehl. Halogenide und Perhalogenide des Pyridins [5]). — *Pyridinhydrojodiddibromid*, $C_5H_5NHJ.Br_2$, wurde beim Einleiten von mit Bromdampf gesättigter Kohlensäure in eine wässerige Lösung von Pyridinhydrojodid in Form von rothbraunen Blättchen vom Schmelzp. 172 bis 175° erhalten. Es ist in Alkohol leicht und in Wasser fast unlöslich. In analoger Weise wurde aus Pyridinmethyljodid und Brom das *Pyridinmethyljodiddibromid*, $C_5H_5NCH_3JBr_2$, gewonnen. Es bildet orangegelbe, bei 61 bis 62° schmelzende Krystalle, welche in Alkohol und Aceton löslich, in Aether und Wasser unlöslich sind. Das in gleicher Art erhaltene *Pyridinäthyljodiddibromid*, $C_5H_5NC_2H_5JBr_2$, bildet orangegelbe, in Alkohol lösliche Krystalle vom Schmelzp. 25 bis 26°. Beim Einleiten von Chlorgas in eine wässerige Lösung von Pyridinhydrojodid entsteht das *Pyridinhydrojodidtrichlorid*, $C_5H_5NHJ.Cl_3$, welches, aus Alkohol umkrystallisirt, bei 176° schmilzt. In gleicher Weise entsteht das ein gelbes Pulver bildende und bei 185° schmelzende *Pyridinmethyljodidtetrachlorid*, $C_5H_5NCH_3JCl_4$, und das bei 123° schmelzende *Pyridinäthyljodidtetrachlorid*, $C_5H_5NC_2H_5J.Cl_4$. Beim Einleiten von Bromdämpfen in eine Auflösung von Pyridin in Chloroform bilden sich Krystalle (Schmelzp. 58,5°) des unbeständigen *Pyridintetrabromids*, $C_5H_5NBr_4$, welches allmählich Brom verliert und in ein lichtgelbes *Dibromid*

---

[1]) Ann. Chem. 183, 23; 254, 302. — [2]) Ber. 28, 431. — [3]) J. pr. Chem. 54, 235. — [4]) Ber. 27, 2887; 29, 2824. — [5]) Amer. Chem. Soc. J. 19, 558—574.

vom Schmelzp. 94 bis 95° übergeht. Ferner wurden *Pyridinhydrobromid* (Schmelzp. 200°), *Pyridinmethylbromid* (Schmelzp. 135,5°) und *Pyridinäthylbromid* (Schmelzp. 111 bis 112°) dargestellt und auf diese Körper Jod in alkoholischer oder Jodkaliumlösung einwirken gelassen. In allen Fällen wurde dabei das Brom durch Jod verdrängt und es entstanden: *Pyridinhydrojodidperjodid*, $C_5H_5N.HJ.J$, *Pyridinmethyljodidtetrajodid*, $C_5H_5N.CH_3J.J_4$ (bronzefarbige Krystalle), und *Pyridinäthyljodidperjodid*, $C_5H_5N.C_2H_5J.J_x$ (Oel). Wirkt Brom auf Pyridinhydrobromid ein, so entsteht das *Pyridinhydrobromidperbromid*, $(C_5H_5NHBr)_2Br_3$, welches dunkel orangefarbene Prismen vom Schmelzp. 125° bildet; treibt man jedoch die Bromirung nicht so weit, so entstehen leichter orange gefärbte, bei 93° schmelzende Krystalle der Zusammensetzung $C_5H_5NHBr.Br$. In gleicher Weise entstehen aus Pyridinmethylbromid und Pyridinäthylbromid vermittelst Brom das *Pyridinmethylbromiddibromid*, $C_5H_5NCH_3Br.Br_2$ (orangefarbene Krystalle vom Schmelzp. 66°), und das *Pyridinäthylbromiddibromid*, $C_5H_5N.C_2H_5Br.Br_2$ (Schmelzp. 35°). Läfst man Chlor auf die genannten Bromide des Pyridins einwirken, so bilden sich *Pyridinhydrobromidperchlorid*, *Pyridinmethylbromiddichlorid*, $C_5H_5NCH_3Br.Cl_2$ (unbeständig), und *Pyridinäthylbromiddichlorid*, $C_5H_5NC_2H_5BrCl_2$ (unbeständiges Oel). Durch Einwirkung von Chlor auf eine Lösung von Pyridin in Chloroform wurde ein Oel erhalten, das auf Zusatz von Wasser sich in ein Pulver verwandelte; dieses Product scheint nicht ein einfaches Perchlorid zu sein. Läfst man Jod auf Pyridinhydrochlorid einwirken, so entsteht das *Pyridinhydrojodidhexajodid*, $C_5H_5N.HJ.J_6$ (Krystalle vom Schmelzp. 71 bis 72°). Aus Pyridinmethylchlorid läfst sich auf gleiche Weise das *Pyridinmethyljodidtetrajodid*, $C_5H_5N.CH_3J.J_4$ (Krystallnadeln), und aus Pyridinäthylchlorid das *Pyridinäthyljodidperjodid*, $C_5H_5N.C_2H_5J.J_x$ (grünes Oel), gewinnen. Durch Einwirkung von Brom auf eine wässerige Lösung von Pyridinhydrochlorid entsteht das *Pyridinhydrobromiddibromid*, $C_5H_5N.HBr.Br_2 + 2H_2O$, welches orangegelbe Krystalle vom Schmelzp. 118 bis 120° bildet. Nimmt man aber die Einwirkung in Chloroformlösung vor, so bilden sich goldfarbige Nadeln des *Pyridinhydrobromidperbromids*, $C_5H_5N.HBr.Br$, welche bei 88° schmelzen. Bei der Einwirkung von Brom auf Pyridinmethylchlorid wurde einmal ein gelbes *Pyridinmethylbromidperbromid*, $C_5H_5NCH_3Br.Br$, vom Schmelzp. 82 bis 83° gewonnen. In den meisten Fällen entstand indefs das *Pyridinmethylbromiddibromid*, $C_5H_5NCH_3Br.Br_2$, vom Schmelzp. 66°. Das *Pyridinäthylbromiddibromid*, $C_5H_5N.C_2H_5Br.Br_2 + 2H_2O$,

wird bei der Einwirkung von Bromdampf auf eine wässerige Lösung von Pyridinäthylchlorid gewonnen. Es bildet rothbraune, bei 15° schmelzende Blätter. Durch Einwirkung von Chlor auf die Chlorverbindungen des Pyridins konnten keine Perchloride erhalten werden. *Sd.*

F. Fafsbender. Ueber die Anderson'sche Reaction[1]. — Die Anderson'sche *Reaction* wurde zuerst an den Chloroplatinaten des Pyridins beobachtet. Sie besteht im Austritt von Salzsäure aus den Chloroplatinaten beim Kochen mit Wasser unter Bildung eines Endproductes $PtCl_4Py_2$ und eines Zwischenproductes. Dieses Zwischenproduct ist nun als das Pyridinsalz eines Säureradicals

$$\left[Pt\frac{Cl_5}{Py}\right]$$

aufzufassen. Das Endproduct der Reaction giebt mit 2 Mol. Chlorwasserstoffsäure glatt das Pyridinsalz der Platinchlorwasserstoffsäure; ebenso liefert das Zwischenproduct mit Salzsäure Pyridinchloroplatinat, so dafs folgende Relation besteht:

$$[PtCl_6](HPy)_2 \underset{\text{mit Py}}{\overset{\text{mit HCl}}{\rightleftarrows}} \left(Pt\frac{Cl_5}{Py}\right)H.Py \underset{\text{mit Py}}{\overset{\text{mit HCl}}{\rightleftarrows}} \left(Pt\frac{Cl_4}{Py_2}\right).$$

Alkalische Laugen liefern mit dem Zwischenproduct gut krystallisirende Kalium-, Rubidium-, Cäsium-, Lithium- und Natriumsalze des Säureradicals $PtPyCl_5$. Dieselben Versuche, in der Platoreihe durchgeführt, ergaben eine Reihe von Salzen, die alle als Säureradical den Complex

$$\left[Pt\frac{Cl_3}{Py}\right]$$

enthalten, z. B.:

$$\left[Pt\frac{Cl_3}{Py}\right]K \qquad \left[Pt\frac{Cl_3}{Py}\right]Rb \qquad \left[Pt\frac{Cl_3}{Py}\right]Cs.$$

Diese Salze gehen durch einfache Addition von Chlor in die früher erwähnten, vom vierwerthigen Platin sich ableitenden Verbindungen über:

$$\left(Pt\frac{Py}{Cl_3}\right)K + Cl_2 = \left(Pt\frac{Cl_5}{Py}\right)K.$$

Zur Herstellung der *pentachloropyridinplatinsauren Salze* des *Kaliums*, *Rubidiums* und *Cäsiums* wurde das pentachloropyridinplatinsaure Pyridin (Zwischenproduct) in alkoholischer Lösung mit dem Metallhydroxyd in Gegenwart von Methyljodid (zur Unschädlichmachung des abzuspaltenden Pyridins) behandelt. Die Natrium- und Lithiumverbindungen wurden dann aus der Kalium-

[1]) Zeitschr. anorg. Chem. 15, 121—142.

verbindung mittelst Natrium- oder Lithiumplatinchlorid gewonnen. Die elektrische Leitfähigkeit bestätigte die Constitution dieser Salze. Das von Cossa erhaltene Product aus Pyridinplatochlorid ist ebenfalls als ein Zwischenproduct der Formel

$$\left[Pt_{Py}^{Cl_3}\right] H Py$$

aufzufassen; es liefert in ähnlicher Weise beim Behandeln mit Alkohol, Alkali und Jodmethyl die *Kalium-*, *Rubidium-* und *Cäsiumsalze* der *Trichloropyridinplatosäure*. Diese letzteren Salze sowie die Salze der Pentachloropyridinplatinsäure reagiren sehr einfach mit Pyridin oder ähnlichen Basen. Die Pentachloropyridinplatinsäure liefert dabei das *Tetrachlordipyridinplatin* (das Endproduct der Anderson'schen Reaction) und die Trichloropyridinplatosäure das *Dichlordipyridinplatin*, $Pt Cl_2 Py_2$. Aehnliche Verbindungen entstehen bei der Einwirkung von Piperidin auf die genannten Salze:

$$\left[Pt \begin{matrix} Cl_4 \\ Py \\ Pip. \end{matrix}\right] \quad \text{und} \quad \left[Pt \begin{matrix} Cl_2 \\ Py \\ Pip. \end{matrix}\right]$$

Sd.

Raoult Varet. Nouvelles combinaisons de la pyridine, de la pipéridine et de la quinoléine avec les sels metalliques [1]. — Durch Lösen von Kupferbromür in siedendem Pyridin unter Ausschlufs der Luft erhielt Verfasser die Verbindung $Cu_2 Br_2 . 4 C_5 H_5 N$ in grüngelben Krystallen, eine an der Luft sich schnell verändernde Substanz, die beim Erwärmen das Pyridin abgiebt. Ferner wurden dargestellt Doppelverbindungen von folgender Zusammensetzung:

$Zn J_2 . 2 C_5 H_5 N$	$Cd Br_2 . 6 C_5 H_5 N$
$Zn(CN)_2 . 2 C_5 H_5 N$	$Cd Br_2 . 2 C_5 H_5 N$
$2 Zn(CN)_2 . 3 C_5 H_5 N$	$Ni Br_2 . 2 C_5 H_5 N$.

Th.

Ludwig Pincussohn. Ueber die Metallverbindungen des Pyridins und die Elektrolyse des Pyridins [2]. — Nach einer längeren Uebersicht über die bisherigen Arbeiten, welche die Addition von Pyridin an Schwermetallsalze, sowie die Elektrolyse von Pyridinverbindungen behandeln, beschreibt Pincussohn die Darstellung einer gröfseren Anzahl von Pyridinverbindungen, zunächst der Pyridinadditionsproducte an Bleichlorid, -bromid, -jodid, sowie einer Reihe von Doppelsalzen und zwar: des Pyridinchlorhydrats mit Blei-, Eisen-, Baryum-, Magnesium-, Silberchlorid und Manganchlorür; des Pyridinnitrats mit Silber-, Uranyl-, Kupfer-, Blei-, Kobalt- und Strontiumnitrat; des Pyridinsulfats mit Nickel-, Kobalt-,

[1]) Compt. rend. 124, 1155—1157. — [2]) Zeitschr. anorg. Chem. 14, 379—403.

Zink-, Ferro-, Aluminium- und Kupfersulfat. Von Pyridinsalzen wurde noch ein Phosphat, ein Wolframat und ein Molybdat dargestellt. Der elektrochemische Theil der Arbeit sollte die Angaben von Ahrens nachprüfen und auf den Ahrens'schen Versuchen weiterbauen; doch stellten sich derartige Verschiedenheiten in den Resultaten heraus, dafs der Verfasser annimmt, bei den Ahrens'schen Versuchen müfsten unbekannte Nebenumstände störend mitgewirkt haben. Während Ahrens Piperidin bis zu 95 Proc. Ausbeute erhielt, konnte Pincussohn dasselbe nur in geringen Mengen erhalten. Der von Ahrens nur zweimal beobachtete braune Körper trat hier immer auf, doch war es auch dem Verfasser nicht möglich, ein fafsbares Product aus demselben zu isoliren. Auch die sonstigen Angaben beider Forscher gehen völlig aus einander. *Bs.*

F. Reitzenstein. Metallverbindungen des Pyridins und die Elektrolyse des Pyridins [1]). — Unter dem gleichen Titel hat L. Pincussohn eine Arbeit veröffentlicht [2]), in welcher die früheren Arbeiten von Reitzenstein [3]) nicht berücksichtigt wurden. Letzterer hat nun seine Arbeiten fortgesetzt und folgende neuen *Metallpyridinverbindungen* dargestellt und analysirt:

$CoCl_2(C_5H_5N).5H_2O$;
$CoCl_2.3(C_5H_5N).3H_2O$; $2CoCl_2.5(C_5H_5N.HCl)$;
$CoCl_2.(C_5H_5N).(C_5H_5N.HCl)$; $CoCl_2.2(C_5H_5N.HCl)$;
$2CoCl_2.4(C_5H_5N).3HCl$; $CoCl_2.2(C_5H_5N.HCl).2NH_4Cl.3H_2O$(?);
$CoSO_4.3(C_5H_5N).2H_2O$; $Co(NO_3)_2.3(C_5H_5N).2H_2O$;
$NiCl_2(C_5H_5N).5H_2O$; $NiCl_2.C_5H_5N.HCl$;
$Ni(C_5H_5N)PtCl_6.2[PtCl_4(2C_5H_5N.HCl)]$;
$NiSO_4.3(C_5H_5N).2H_2O$; $FeCl_2.3(C_5H_5N).2H_2O$;
$FeSO_4.3(C_5H_5N).2H_2O$; $CdSO_4.3(C_5H_5N).2H_2O$;
$2CuSO_4.(C_5H_5N).H_2O$; $2CuSO_4.(C_5H_5N).4H_2O$;
$2CuSO_4.3(C_5H_5N).H_2O$ (?). *Sd.*

E. Mohr. Ueber die Einwirkung von Diacetonitril auf Aldehyde [4]). — E. Mohr berichtet über eine schon von Em. Meyer aufgefundene Reaction, welche nach der Bruttoformel

$$\underset{\text{Benzaldehyd}}{C_6H_5CHO} + \underset{\text{Diacetonitril}}{2C_4H_6N_2} = H_2O + C_{15}H_{16}N_4$$

verläuft. Es entsteht wahrscheinlich hierbei zunächst schon in neutraler Lösung das Condensationsproduct

[1]) Zeitschr. anorg. Chem. 15, 192—193. — [2]) Vorstehendes Referat. — [3]) Ann. Chem. 282, 270; JB. f. 1896, S. 240. — [4]) J. pr. Chem. [N. F.] 56, 124—142.

```
            C≡N CH3
            |   |
           CH—C=NH
          /
    .C6H5CH              ,
          \
           CH—C=NH
            |   |
            C≡N CH3
```

welches durch Umlagerung die tautomere Form

```
              C≡N  CH3
             /    /
           C=C—NH2
          /
    C6H5CH
          \
           C=C—NH2
          /   \
        C≡N   CH3
```

und hieraus durch Abspaltung von Ammoniak

```
              C≡N CH3
             /    /
           C=C
          /   \
    C6H4CH     NH
          \   /
           C=C
          /   \
        C≡N   CH3
```

entstehen läfst, eine Formulirung, welche diese Reaction mit der von Hantzsch gefundenen Synthese von Dihydrocollidindicarbonsäurester in Parallele stellt. Wie dieser, zeigt das beschriebene Product keinerlei basische Eigenschaften mehr. Bisher war es nicht möglich, die Cyangruppen zu Carboxyl zu verseifen, eine Thatsache, welche der Stellung dieser Gruppen zwischen zwei Orthosubstituenten entspricht. Das primäre Product aus Benzaldehyd und Diacetonitril, das Benzylidendiamidocrotonsäurenitril bezw. -diimidoacetessigsäurenitril aus den Componenten bei gewöhnlicher Temperatur event. unter Zusatz von etwas Alkohol erhalten, schmilzt im reinen Zustande bei schnellem Erhitzen bei 190° unter Gelbfärbung. Unter dem Einflufs von Salzschwefelsäure oder auch Essigsäureanhydrid entsteht die oben formulirte Dihydropyridinverbindung vom Schmelzp. 205 bis 206°. Zur Darstellung gröfserer Mengen ist Anwendung von Acetanhydrid zu empfehlen. Ebenso condensirt sich Anisaldehyd mit 2 Mol. Diacetonitril zu dem p-Methoxybenzylidendiamidocrotonsäurenitril, Schmelzp. 188 bis 192°; das hieraus durch NH_3-Abspaltung erhältliche 1-4-Dihydro-4-p-methoxy-2-6-dimethyl-3-5-Dicyanpyridin bildet schneeweifse Nadeln vom Schmelzp. 216°. Analog bildet das m-Nitrobenzaldehyd ein primäres Condensationsproduct vom

Schmelzp. 118 bis 120° (abhängig von der Schnelligkeit des Erhitzens). Das Condensationsproduct von Piperonal und Diacetonitril analog zusammengesetzt, schmilzt bei 210°. Die Reinigung war in diesem Falle etwas schwierig. Der gleiche Reactionsverlauf wird beim Condensiren von Zimmtaldehyd und Diacetonitril beobachtet, auch hier bietet der Schmelzp. (155 bis 160°) keine Garantie für die Reinheit des Productes, da derselbe von der Schnelligkeit des Erhitzens beeinflufst wird. Abweichend hiervon tritt der Salicylaldehyd mit Diacetonitril nach folgender Gleichung zusammen: $2HO{-}C_6H_4CHO + C_4H_6N_2 = 2H_2O + C_{18}H_{14}N_2O_2$. Diese Verbindung vom Schmelzp. 177 bis 180° entsteht anscheinend ausschliefslich beim Stehenlassen der alkoholischen Lösung der Componenten. Ihre Constitution ist nicht aufgeklärt. Sie enthält keinen Aldehydsauerstoff mehr und bildet ein recht unbeständiges Monoacetylproduct, $C_{18}H_{13}N_2O_2C_2H_3O$ (Schmelzp. 170°). In Eisessig mit concentrirtem HCl gekocht, bildet die Verbindung $C_{18}H_{14}N_2O_2$ wahrscheinlich ein ebenfalls sehr unbeständiges Triacetylproduct, welches auffallender Weise citronengelb ist, bei 209 bis 211° schmilzt und durch Krystallisation aus Alkohol in das Ausgangsmaterial unter Bildung von Essigester zurückverwandelt wird. Durch Kochen der Componenten mit Eisessig entsteht unter anderem auch eine Verbindung $C_{15}H_{13}N_3O$, welche als 1-4-Dihydro-4-o-oxyphenyl-2-6-dimethyl-3-5-dicyanpyridin aufgefafst wird; citronengelb gefärbte Prismen, die über 200° schmelzen. Ein primäres Product von der Formel $C_{15}H_{16}N_4O$ konnte nicht isolirt werden; der abweichende Verlauf der Condensation wird auf den hindernden Einflufs der orthoständigen Hydroxylgruppe zurückgeführt und mit dem verschiedenen Verlauf der Esterification der Salicylsäure bei gewöhnlicher und bei Siedetemperatur in Beziehung gebracht. *Mg.*

R. Kudernatsch. Ueber die directe Einführung von Hydroxyl in das β-Oxypyridin [1]). — Durch Verschmelzen von β-Oxypyridin mit Aetznatron bei einer 310° nicht übersteigenden Temperatur gelang es, das *β-α'-Dioxypyridin* zu gewinnen, welches durch Ueberführung in die Acetylverbindung und Verseifen der letzteren gereinigt werden konnte. Es bildet farblose, kurze, glänzende Nadeln oder weifse Blättchen, die beim Liegen an der Luft allmählich sich bräunen. Die Krystalle sind leicht in Wasser, Alkohol und Essigäther, schwer in Aether und fast gar nicht in Benzol, Ligroin und Chloroform löslich. Verdünnte Säuren und

[1]) Monatsh. Chem. **18**, 613—628.

Alkalien nehmen die Substanz leicht auf. Beim Erhitzen färbt sich das neue Dioxypyridin bei 170°, wird bei 220 bis 225° braun, sintert bei 240° und erscheint bei 248° geschmolzen. Mit Eisenchlorid giebt die Substanz eine empfindliche blaue Reaction. Ammoniakalische Silberlösung wird durch dieselbe reducirt, Salpetersäure greift die Substanz heftig an. Mit Salzsäure entsteht das farblose Krystalltafeln bildende, zersetzliche *Chlorhydrat*, $C_5H_5NO_2 . HCl + H_2O$ (Schmelzpunkt der wasserfreien Verbindung ist 154°). Das ebenfalls zersetzliche *Chloroplatinat* bildet orangerothe, dicke Tafeln, welche 1 Mol. Wasser enthalten. Das *Acetylderivat*, $C_7H_7NO_3$, bildet farblose Krystallnadeln vom Schmelzp. 156°, welche schon durch Wasser und Alkohol verseift werden. Das neue Dioxypyridin ist eine sehr schwache Base, welche mit Phosphorchloriden keine Dichlorverbindung liefert und durch Zinn und Salzsäure oder durch Natriumamalgam nicht reducirt wird. Weder mit Phtalsäureanhydrid, noch mit o-Phenylendiamin liefert sie ein Condensationsproduct; dagegen wird sie durch Oxydationsmittel in das *Diketodihydropyridin* (*Pyridochinon*), $C_5H_3NO_2$, ein schweres, braunviolettes, mikrokrystallinisches, beim Reiben Metallglanz annehmendes Pulver übergeführt. Das Chinon ist in den meisten Lösungsmitteln unlöslich; concentrirte Schwefelsäure löst es mit kirschrother, Alkalien lösen es mit blauer Farbe auf. Die alkalischen Lösungen verändern sich allmählich an der Luft. Das Chinon verkohlt bei höherer Temperatur, ohne zu schmelzen. Beim Behandeln mit Natriumamalgam oder mit schwefliger Säure geht es wieder in β-α'-Dioxypyridin über. Mit Phenylhydrazin liefert es ein krystallinisches Condensationsproduct. *Sd.*

A. Lapworth und J. Norman Collie. Herstellung einiger Nitro- und Amidohydroxypicoline[1]). — Durch Erwärmen von Dihydroxypicolin mit gewöhnlicher Salpetersäure wurde das in glänzenden gelben Nadeln krystallisirende *β'-Nitro-α'-γ-dihydroxy-α-methylpyridin* erhalten, welches bei 320° noch nicht schmilzt. Es löst sich schwer in Wasser, leichter in Eisessig. Die alkoholische Lösung giebt mit Eisenchlorid keine charakteristische Reaction. In Alkalien und Ammoniak löst es sich unter Bildung von Salzen. Essigsäureanhydrid und auch Schwefelsäure sind ohne wesentliche Einwirkung auf den Nitrokörper. Mit Brom liefert es ein in farblosen Nadeln krystallisirendes *Monobromderivat*. Wird der Nitrokörper mit Zinn und Salzsäure reducirt, so

[1]) Chem. Soc. J. 71, 838—845.

bildet sich das in Salzsäure schwer lösliche *Chlorhydrat des Amidodihydroxypicolins*, $C_6H_8N_2O_2 . HCl + H_2O$. Die freie Base krystallisirt in farblosen, bei hoher Temperatur noch nicht schmelzenden Nadeln, welche 3 Mol. Krystallwasser enthalten. Beim Erhitzen auf 100° verlieren die Krystalle nur 2 Mol. Wasser. Das Pikrat und Oxalat der Base sind leicht lösliche Salze, das Sulfat krystallisirt in langen farblosen Nadeln. Andererseits löst sich die Base auch in Alkalien und treibt aus Carbonaten Kohlensäure aus. Mit Oxydationsmitteln liefert sie eine Reihe brillanter Farbenreactionen. Kocht man die Base mit Wasser, so verwandelt sie sich in ein aus mikroskopisch kleinen Nadeln bestehendes Pulver einer *Substanz*, $C_{12}H_{18}N_3O_4$. Längeres Kochen verwandelt diese Substanz unter weiterem Verlust von Ammoniak in *Trihydroxypicolin*, dessen Hydrochlorid bei 89 bis 90° schmilzt. Derselbe Körper kann direct aus dem Nitrodihydroxypicolin gewonnen werden, wenn man die Reduction mit heifser Salzsäure vornimmt. Das Hydrochlorid krystallisirt aus Salzsäure mit 3 Mol. Krystallwasser und verliert, mit reinem Wasser übergossen, die Säure. Das *Hydrobromid*, $C_6H_7NO_3 . HBr + 2H_2O$, krystallisirt ebenfalls in Nadeln. Das freie Trihydroxypicolin, $C_6H_7NO_3 + 2H_2O$, bildet glänzende, seideartige Nadeln, welche in den meisten organischen Lösungsmitteln schwer löslich sind und bei 280 bis 282° unter Zersetzung schmelzen. Das Trihydroxypicolin besitzt analoge reducirende Eigenschaften wie die Pyrogallussäure und giebt mit Oxydationsmitteln ähnliche Farbenreactionen wie das entsprechende Amidoderivat. Es besitzt saure Eigenschaften, läfst sich aber nicht acetyliren. *Sd.*

A. Ferenczy. Ueber das β-Acetacetylpyridyl[1]. — Analog der Darstellung des α-Acetacetylpyridyls[2] wurde aus Nicotinsäureäthylester, Aceton und Natriumäthylat das *β-Acetacetylpyridyl*, $C_5H_4N . COCH_2COCH_3$, gewonnen. Es bildet feine, weifse Nadeln, welche bei 85° schmelzen. Die Verbindung ist in Benzol, Aether, Alkohol und Aceton leicht löslich; sie siedet unter 15 mm Druck bei 171°. Die Lösungen derselben geben mit Eisenchlorid eine intensiv rothe Reaction. Die sehr zerfliefsliche *Salzsäureverbindung des β-Acetacetylpyridyls* schmilzt unter Zersetzung bei 92°, das *Chlorplatinat* ebenfalls unter Zersetzung bei 173 bis 174°. Die *Goldchloriddoppelverbindung* ist sehr zersetzlich. Das Chlorhydrat liefert mit Sublimatlösung zunächst die schwer lösliche *Quecksilberverbindung* $C_9H_9NO_2 + HCl + HgCl_2$, welche beim

[1] Monatsh. Chem. 18, 673—685. — [2] Daselbst 17, 442.

Umkrystallisiren aus heifsem, verdünntem Alkohol Nadeln der *zweiten Quecksilberverbindung*, $C_9H_9NO_2 + HgCl_2$, ergiebt. Das β-Acetacetylpyridyl liefert mit Natriumäthylat die *Natriumverbindung* $C_5H_4NCOCHNaCOCH_3$, welche weifse, feine Krystallnadeln bildet, die sich bei höherer Temperatur zersetzen, ohne zu schmelzen. Mit Hydroxylamin behandelt, liefert das β-Acetacetylpyridyl ein in Wasser leicht lösliches *Dioxim*, welches bei 79° schmilzt. Mit Phenylhydrazin liefert es aber ein öliges *Pyrazolderivat*, welches bei der Behandlung mit Jodäthyl ein in lichtgelb gefärbten Krystallblättchen (Schmelzp. 198 bis 199°) krystallisirendes *Additionsproduct* giebt. Beim Erwärmen der wässerig-alkalischen Lösungen des β-Acetacetylpyridyls tritt leicht Spaltung unter Rückbildung von Nicotinsäure ein. Reducirt man das β-Acetacetylpyridyl mit Zinkstaub und Eisessig, so entsteht der *Ketoalkohol*, $C_5H_4N-CH(OH)-CH_2-CO-CH_3$. Derselbe krystallisirt in feinen Nadeln vom Schmelzp. 115 bis 117° und liefert ein beständiges *Aurichlorat*, welches bei 143 bis 145° schmilzt. Bei der Destillation mit Zinkstaub entsteht aus dem β-Acetacetylpyridyl neben anderen Producten eine coniinartig riechende, ölige, bei 210 bis 220° unzersetzt flüchtige *Base*, C_8H_9NO, welche ein *Aurichlorat*, $C_8H_9NO + HCl + AuCl_3$, in feinen Nadeln liefert; diese zersetzen sich bei 190°, ohne zu schmelzen. *Sd.*

J. Norman Collie. Die Darstellung von Pyridinderivaten aus β-Amidocrotonsäureäthylester [1]). — Beim Erhitzen von salzsaurem β-Amidocrotonsäureäthylester bildet sich unter Austritt von Alkohol, Salmiak und Salzsäure der *Aethylester einer Säure*, $C_{10}H_{13}NO_3$, in Nadeln vom Schmelzp. 138 bis 139°. Wird jedoch das salzsaure Salz des Esters der β-Amidocrotonsäure mit dem freien β-Amidocrotonsäureester auf 120° erhitzt, so bildet sich neben dem *Aethylester*, $C_{10}H_{13}NO_3$ (*A*) noch ein isomerer *Aethylester (B)* vom Schmelzp. 166 bis 167°. Der Körper *A* läfst sich nicht acetyliren; Hydroxylamin, salpetrige Säure oder kochende Salzsäure und selbst Schwefelsäure ist ohne Einwirkung auf ihn. Mit Natronkalk destillirt, entsteht aus dem Körper *A* ein bei 280 bis 285° siedendes Oel, welches ein *Platindoppelsalz*, $(C_9H_{13}NO)_2 H_2PtCl_6$, liefert. Mit Brom in Eisessiglösung bildet sich ein *Monobromsubstitutionsproduct* des Körpers *A*, $C_{10}H_{12}NO_3Br$, vom Schmelzp. 158 bis 159°. Bei der Einwirkung von Phosphorpentachlorid entsteht aus dem Körper *A* ein sehr beständiges *Chlorlutidinderivat*, $C_{10}H_{12}NO_2Cl$, in Form eines bei 288 bis 290° siedenden Oeles,

[1]) Chem. Soc. J. 71, 299—311.

dessen *Platindoppelsalz* bei 208 bis 210° schmilzt. Mit Zinn und Salzsäure reducirt, liefert das Chlorderivat einen *α-γ-Dimethylpyridin-β-carbonsäureäthylester* vom Siedep. 246 bis 248°, welcher wahrscheinlich mit dem von Michael erhaltenen Product identisch ist. Verseift man den Körper *A* mit Natron, so resultirt eine schwer lösliche *Säure*, $C_8H_9NO_3 + H_2O$, welche bei etwa 304° sich in Kohlensäure und *Pseudolutidostyril* zerlegt. Die Säure liefert ein unlösliches Silber- und ein unlösliches Kupfersalz, und lösliche Blei- und Baryumsalze. Erhitzt man Pseudolutidostyril mit Zinkstaub, so bildet sich neben *Lutidin* auch *α-α'-γ-Trimethylpyridin*. Läfst man auf Pseudolutidostyril Phosphorpentachlorid einwirken, so bildet sich *α-Chlor-α'-γ-dimethylpyridin* vom Siedep. 212 bis 214°, welches bei der Destillation mit Zinkstaub nur Lutidin liefert. Die Substanz *B* wird leicht mit Soda oder Salzsäure verseift; im letzteren Falle entsteht direct unter Kohlensäureverlust ebenfalls Pseudolutidostyril. Der Körper *B* läfst sich ebenfalls nicht acetyliren, liefert aber mit Phenylhydrazin eine Verbindung. Phosphorpentachlorid wirkt auf ihn energisch unter tiefer greifender Zersetzung ein. Mit Brom in Eisessig liefert die Substanz *B* ein *Dibromid*, $C_{10}H_{11}NO_3Br_2$, vom Schmelzp. 168 bis 170°, welches durch Soda auch leicht verseift wird. Die der Substanz *B* entsprechende *Säure* $C_8H_9NO_3$ bildet nadelförmige Blättchen vom Schmelzp. 190 bis 191°; das Silbersalz dieser Säure, $C_8H_7NO_3Ag_2$, kann aus Wasser umkrystallisirt werden. Auch die Säure des Körpers *A* liefert ein analog zusammengesetztes Silbersalz. Die wahrscheinlichsten Formeln für die zwei Körper *A* und *B* sind folgende:

```
                  NH                                      NH
        CH3—C  /    \  CO             CO2C2H5.CH2—C  /    \  CO
              ||  A  |                              ||  B  |
   CO2C2H5—C  \    // CH                          HC  \    // CH
                  C                                       C
                  |                                       |
                  CH3                                     CH3
```

Sd.

M. Freund. Ueber β-Benzoylisonicotinsäure[1]). — Condensirt man Cinchomeronsäureanhydrid mit Benzol in Gegenwart von Aluminiumchlorid, reinigt das erhaltene Product durch das Kupfersalz und zerlegt letzteres mit Schwefelwasserstoff, so scheidet sich beim Concentriren des wässerigen Filtrates die *β-Benzoylisonicotinsäure* in weifsen Nädelchen ab, die sich leicht gelb färben und bei 210 bis 211° schmelzen. Diese Säure löst sich in verdünnter Salzsäure, in kochendem Wasser und in Alkohol, ist jedoch in

[1]) Monatsh. Chem. 18, 447—451.

Benzol und Aether unlöslich. Sie zeigt eine merkwürdige Beständigkeit gegen hohe Temperaturen; bei 240° und unter einem Druck von 40 mm sublimirt die Säure ohne irgend welche Zersetzung. Erhitzt man die Säure mit überschüssigem Kalk auf 220° bei 35 mm Druck, so destillirt Pyridin oder (wenn mehr Kalk vorhanden) *β-Phenylpyridylketon* über, welches letztere durch das Oxim identificirt wurde. *Sd.*

W. J. Sell und F. W. Dootson. Studien über Citrazinsäure [1]) (V. Theil). — Es wurde die Einwirkung einer Lösung von Phosphorpentachlorid in Phosphoroxychlorid auf *Citrazinsäure* untersucht. Je nach der Menge des Phosphorpentachlorids und der Dauer und Art der Einwirkung (mit oder ohne Druck) wurden qualitativ und insbesondere quantitativ verschiedene Resultate gewonnen. Die Producte wurden zunächst durch Destillation mit Wasserdampf in flüchtige und nicht flüchtige getrennt. Die nicht flüchtigen Producte bestanden aus *Chlorhydroxyisonicotinsäure*, *Dichlorisonicotinsäure* und *Tetrachlorisonicotinsäure*, die flüchtigen aus dem *Säurechlorid der Tetrachlorisonicotinsäure* und *Pentachlorpicolin*. Die drei nicht flüchtigen Säuren konnten zunächst mit Aether getrennt werden, in welchem die Chlorhydroxyisonicotinsäure nicht löslich ist, ferner durch Aetherification mit Alkohol und Salzsäure, wobei die Tetrachlorsäure keinen Ester zu liefern im Stande ist. Der flüchtige Antheil konnte theils durch Behandeln mit alkoholischem Ammoniak, theils durch Kochen mit Wasser in seine Bestandtheile zerlegt werden. Die *Chlorhydroxyisonicotinsäure*, $C_6H_4O_3NCl$, kann, auf dem Umwege durch den Methylester gereinigt, in farblosen Krystallen erhalten werden. Sie löst sich schwer in kaltem Wasser, Alkohol und Aether, leichter in kochendem Wasser. Die wässerige Lösung zeigt blaue Fluorescenz. Beim Erhitzen verkohlt die Säure, ohne zu schmelzen. Sie liefert mit einwerthigen Metallen zwei Reihen von *Salzen*. Dargestellt wurden das Mono- und Diammoniumsalz, das Mono- und Disilbersalz, das Baryumsalz und das Kupfersalz. Die schon von Behrmann und Hofmann [2]) beschriebene *Dichlorisonicotinsäure* geht beim Kochen mit wässeriger Sodalösung in die Chlorhydroxyisonicotinsäure, und beim Schmelzen mit Aetznatron in Citrazinsäure über. Erhitzt man die Dichlorisonicotinsäure mit Ammoniak auf 200° (oder auch mit Cyankalium), so bildet sich das Ammoniumsalz einer *Amidochlorisonicotinsäure*, $C_5H_2Cl(NH_2)N.CO_2H$. Diese Amidosäure krystallisirt aus Wasser in gelblichen

[1]) Chem. Soc. J. 71, 1068—1084. — [2]) JB. f. 1884, S. 1161 ff.

Nadeln, welche in Wasser, Alkohol und Aceton wenig, in Aether unlöslich sind. Die wässerige Lösung zeigt blaue Fluorescenz, welche auf Zusatz von Säuren verschwindet. Von dieser Säure wurden dargestellt die Silber-, Quecksilber-, Eisenoxydul-, Baryum-, Kupfer- und Calciumsalze. Das *Säurechlorid der Dichlorisonicotinsäure* bildet ein farbloses Oel, welches bei 156 bis 157° unter 25 mm Quecksilberdruck siedet. Das daraus dargestellte *Dichlorisonicotinsäureamid* krystallisirt aus heifsem Wasser in farblosen, bei 200° schmelzenden Nadeln. Der *Aethylester*, aus dem Säurechlorid mit Alkohol gewonnen, krystallisirt aus Wasser in langen, farblosen Nadeln vom Schmelzp. 65 bis 66° und ist mit Wasserdämpfen flüchtig. Das *Säurechlorid der Tetrachlorisonicotinsäure* bildet aus Aether farblose Nadeln vom Schmelzp. 47 bis 48°, deren Dämpfe die Augen reizen. Es ist gegenüber Wasser und kaltem Alkohol sehr beständig; Ammoniak führt es in das in rhombischen Blättern krystallisirende *Tetrachlorisonicotinsäureamid* über, welches bei 235 bis 236° schmilzt. Die *Tetrachlorisonicotinsäure*, $C_5Cl_4NCO_2H$, kann aus dem Amid mittelst Nitrit, oder aus dem Säurechlorid durch andauerndes Kochen mit Wasser gewonnen werden. Sie bildet farblose, bei 224 bis 225° schmelzende Krystalle, welche wenig in Wasser, leicht in Alkohol, Aether und Nitrobenzol löslich sind. Die Säure bildet wohl definirte Metallverbindungen, von denen sich das Silbersalz durch grofse Löslichkeit auszeichnet. Das Kupfersalz krystallisirt mit 8 Mol. Krystallwasser. Der *Aethylester* der Säure, aus dem Säurechlorid und Alkohol erhalten, bildet farblose Nadeln vom Schmelzp. 66 bis 67°. Das *Pentachlor-γ-picolin* krystallisirt aus verdünntem Alkohol in farblosen Krystallen, welche bei 58° schmelzen. — Wird die Tetrachlorisonicotinsäure mit Wasser auf 180° erhitzt, so entsteht das *α-β-α'-β'-Tetrachlorpyridin* (farblose Krystalle vom Schmelzp. 90 bis 91° und Siedep. 250 bis 251°), welches keine basischen Eigenschaften mehr besitzt. Erhitzt man Dichlorisonicotinsäure mit einem Ueberschufs von Phosphorpentachlorid auf 300°, so entsteht das *Pentachlorpyridin*, welches, aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt, bei 124° schmilzt, und ebenfalls keine basischen Eigenschaften mehr besitzt. Dieser Körper kann auch aus Tetrachlorpyridin und Phosphorpentachlorid erhalten werden. Wird die Tetrachlorisonicotinsäure mit Ammoniak auf 150 bis 160° erhitzt, so bildet sich *Trichloramidopyridin*, welches bei 158 bis 160° schmilzt und auch keine basischen Eigenschaften besitzt. Wird jedoch Tetrachlorisonicotinsäure mit Ammoniak auf 200° erhitzt, so entsteht *Dichlordiamidopyridin*, welches bei 200° schmilzt

und schwach basische Eigenschaften besitzt (orangefarbenes Platindoppelsalz). *Sd.*

M. Scholtz. Ueber Diacetyllutidin[1]. — Acetylaceton wurde mit Formaldehyd in Gegenwart von Piperidin condensirt. Das entstandene *Methylendiacetylaceton*, $(CH_3.CO)_2.CH.CH_2.CH(CH_3.CO)_2$, bildet eine syrupdicke, wasserhelle Flüssigkeit, welche, mit alkoholischem Ammoniak behandelt, das gelbe, in Nadeln vom Schmelzp. 198° krystallisirende *Dihydrodiacetyllutidin*, $C_{11}H_{15}NO_2$, liefert. Dieses verliert bei der Behandlung mit salpetriger Säure in alkoholischer Lösung zwei Wasserstoffatome und geht dabei in das *salpetersaure Salz des Diacetyllutidins*, $C_{11}H_{13}NO_2.HNO_3$, über. Dieses Salz ist in Wasser leicht löslich und schmilzt bei 117° unter Zersetzung. Das freie Diacetyllutidin krystallisirt aus Aether in grofsen farblosen Tafeln, die bei 72° schmelzen. Das *Platindoppelsalz* enthält 2 Mol. Krystallwasser und schmilzt bei 179°; das *Goldsalz* schmilzt bei 167°. Das *Pikrat* bildet lange gelbe Nadeln. Das Diacetyllutidin reagirt mit 1 oder 2 Mol. Phenylhydrazin. Die entstehenden Hydrazone sind zwar ölig, doch bilden sie gut krystallisirende Salze. Die Nitrate dieser Hydrazone sind am leichtesten aus den alkoholischen Lösungen des salpetersauren Diacetyllutidins mit Phenylhydrazin zu erhalten; sie krystallisiren gut und schmelzen bei 180 bezw. 232°. *Sd.*

E. Aston und J. Norman Collie. Die Oxydationsproducte von α-γ-Dimethyl-α'-chlorpyridin[2]. — *α-γ-Dimethyl-α'-chlorpyridin*, erhalten durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Pseudolutidostyril, wurde der Oxydation mit Permanganat unterworfen. Es wurden zwei isomere Säuren erhalten, welche sich durch ihre verschiedene Löslichkeit trennen liefsen. Die leicht lösliche *α-Chlor-γ-methylpicolinsäure* krystallisirt aus Wasser in farblosen Krystallen (Schmelzp. 98°), die 1 Mol. Krystallwasser enthalten, welches erst gegen 100° unter gleichzeitiger Zersetzung der Säure entweicht. Die Silber-, Quecksilber- und Bleisalze der Säure bilden weifse Niederschläge, das Baryumsalz ist löslich in Wasser. Eisenvitriol erzeugt ein orangebraunes Salz, welches sich beim Kochen mit tief oranger Farbe auflöst. Beim Erhitzen für sich zersetzt sich die Säure unter Verkohlung und Entwickelung von Salzsäure. Im Rückstande ist etwas α-α'-Chlorpicolin nachweisbar. Die in heifsem Wasser schwer lösliche *α-Chlor-α'-methylisonicotinsäure* krystallisirt aus Alkohol in mikroskopisch kleinen Prismen oder Blättchen vom Schmelzp. 214° (corr.). Das Silbersalz dieser Säure

[1] Ber. 30, 2295—2299. — [2] Chem. Soc. J. 71, 653—657.

ist ein unlöslicher Niederschlag, das Quecksilbersalz bildet einen krystallinischen, in heifsem Wasser etwas löslichen Niederschlag. Auch das Bleisalz ist krystallinisch. Eisenvitriol erzeugt einen tief dunkelgelben, Eisenchlorid einen hellgelben Niederschlag. Das Baryumsalz der Säure ist in Wasser leicht löslich. Beim Erhitzen verhält sich diese Säure genau so wie die isomere Säure, nur ist kein Chlorpicolin unter den Zersetzungsproducten nachweisbar. Von Zinn und Salzsäure wird die bei 98° schmelzende Säure nicht, die bei 214° schmelzende Säure schwer angegriffen. Im letzteren Falle entsteht eine chlorfreie Säure, welche beim Erhitzen α-Picolin liefert. Durch kochende Permanganatlösung wird die bei 98° schmelzende Säure kaum angegriffen; die bei 214° schmelzende Säure wird bei gleicher Behandlung theilweise in eine Dicarbonsäure übergeführt. *Sd.*

J. Guareschi. Neue Untersuchungen über die Synthese von Pyridinverbindungen und die Reaction von Hantzsch [1]). — Bei der Einwirkung von Cyanessigester und Aethylidenacetessigester auf Ammoniak entstehen *β-β-Dicyanmethylglutaconimid*, *Dihydrocollidindicarbonsäureester* und eine weifse, krystallisirte Substanz vom Schmelzp. 210 bis 212°. Der Dihydrocollidindicarbonsäureester verdankt seine Entstehung wahrscheinlich der vorausgehenden Zersetzung des Aethylidenacetessigesters in Acetaldehyd und Acetessigester unter dem Einflufs des Ammoniaks. Das β-β-Dicyanmethylglutaconimid bildet sich aus dem Cyanessigester. Die Bildung der bei 210 bis 212° schmelzenden Substanz, sowie einer Verbindung vom Schmelzp. 222 bis 223°, welche aus Benzaldehyd, Ammoniak, Cyanessigester und Acetessigester entsteht, soll noch näher studirt werden. Bei der Einwirkung von Cyanessigester und Ammoniak auf die Ketone R–CO–CH_3 entstehen unter bestimmten Bedingungen, gleichviel welches Keton verwendet wird, stets β-β-Dicyanmethylglutaconimid und ein Kohlenwasserstoff; es wird dabei das Molekül des Ketons gespalten in den Rest –CO.CH_3 und einen Kohlenwasserstoff. Die näheren Daten zu diesen Ergebnissen finden sich in den Arbeiten von Quenda, Pasquali und Grande und Sabbatani [2]). *Sd.*

A. Pasquali. Einwirkung von Cyanessigäther und von Ammoniak auf Ketone der Fettreihe [3]). — Bei der Einwirkung von Cyanessigäther auf Ketone (Methylhexyl-, Methylnormalbutyl-, Methyl-

[1]) Atti R. Accad. Torino [3] 32, 11; Chem. Centr. 68, I, 927—928; vgl. JB. f. 1896, S. 1751. — [2]) Atti R. Accad. Torino 32; Chem. Centr. 68, I, 903—905. — [3]) Ann. chim. farm. 25, 193—195.

propyl-, Tertiär-Methylbutyl- und Dimethylketon) in Gegenwart von Ammoniak entstehen jeweilig drei Substanzen, von welchen zwei in allen Fällen entstehen. Die eine von den letzteren zwei Substanzen entspricht der Formel $C_8H_8N_4O_2$ und ist ein Ammoniumsalz, welches sich in ein Silbersalz überführen läfst. Die zweite gleichfalls bei jedem Keton auftretende Substanz besitzt die Formel $C_3H_4N_2O$ und dürfte ein Isomeres oder Polymeres des Cyanacetamides sein; von letzterem Körper unterscheidet es sich durch seine Unlöslichkeit in Wasser und durch einen höheren Schmelzpunkt. Je nach der Wahl des Ketons einzig verschieden ist das dritte Product: $C_{11}H_{15}N_3O$ aus Methylhexylketon, $C_9H_{11}N_3O$ aus Methylnormalbutylketon, $C_8H_9N_3O$ aus Methylpropylketon und $C_6H_5N_3O$ aus Aceton. Diese Substanzen sind jedoch wenig beständig; die alkoholisch-wässerige Lösung entwickelt beim Kochen schon Blausäure, die Behandlung mit Ammoniak liefert neben Blausäure das vordem genannte Ammoniumsalz. Alle diese Substanzen sind in Wasser, Eisessig und Phenol schwer löslich. *Sd.*

Icilio Guareschi[1]) stellte einige *Kupfer-Ammoniakverbindungen der früher*[2]) *von ihm beschriebenen Cyanhydropyridinverbindungen* dar durch Behandeln derselben in ammoniakalischer Lösung mit Kupfersulfat oder Kupferacetat. Er erhielt auf diese Weise durch Behandeln einer concentrirten Lösung des Ammoniumsalzes des Cyanmethylglutaconimids mit einer Kupfersulfatlösung in überschüssigem wässerigem Ammoniak die *Cyanmethylglutaconimid-Kupferammoniakverbindung* $(C_7H_5N_2O_2)_2Cu \cdot 4NH_3 \cdot 2H_2O$ in blauvioletten, über Chlorcalcium und im Vacuum beständigen, in kaltem Wasser unlöslichen, aus 10proc. wässerigem Ammoniak krystallisirbaren Krystallen. Durch siedendes Wasser wird die Verbindung in Ammoniak, Kupferoxyd und das Ammoniumsalz der Säure zersetzt. Beim vorsichtigen Erwärmen auf 100 bis 125° verliert sie 2 Mol. Ammoniak und 2 Mol. Wasser, wobei sie einen grünen Rückstand von der Formel $(C_7H_5N_2O_2)Cu \cdot 2NH_3$ zurückläfst. Die analog dargestellte und aus wässeriger Ammoniaklösung umkrystallisirte *Methylcyanmethylglutaconimid-Kupferammoniakverbindung* $(C_8H_7N_2O_2)_2Cu \cdot 4NH_3 \cdot 2H_2O$ verliert beim Stehen im Vacuum über Schwefelsäure fast alles Wasser und wenig Ammoniak. Die *Aethylcyanmethylglutaconimid-Kupferammoniakverbindung* $(C_9H_9N_2O_2)_2Cu \cdot 4NH_3$, durch Vermischen einer ammoniakalischen Lösung des Natriumsalzes $C_9H_9NaN_2O_3$ mit einer ebensolchen

[1]) Atti R. Accad. Torino 32; Chem. Centr. 68, I, 368. — [2]) JB. f. 1896, S. 1751.

Kupferacetatlösung gewonnen, bildet, aus wässeriger Ammoniaklösung krystallisirt, blaue, in Wasser unlösliche Krystalle. Das Salz bleibt stets wasserfrei, verliert bei 180° 3 Mol. Ammoniak, das vierte aber nur unter Zersetzung. Die *Propylcyanmethylglutaconimid-Kupferammoniakverbindung* wurde nicht im völlig reinen Zustande erhalten. Im Ferneren wurde Benzylacetessigäther durch Behandeln mit Ammoniak in das Benzylacetessigsäureamid, $CH_3COCH(CH_2C_6H_5)CONH_2$, vom Schmelzp. 149 bis 150° und dieses durch Behandeln mit Ammoniak und Cyanessigäther in *Benzylcyanmethylglutaconimid* übergeführt. Dasselbe liefert beim Behandeln mit einer ammoniakalischen Kupferacetatlösung die *Kuferammoniakverbindung* $(C_{14}H_{11}N_2O_2)Cu.4NH_3.2H_2O$, welche aus wässeriger Ammoniaklösung in kleinen blauen Nadeln mit einem Stich ins Violette krystallisirt. Bei 105 bis 110° zersetzt sich die Verbindung unter Hinterlassung der Verbindung $(C_{14}H_{11}N_2O_2)_2Cu.2NH_3$. Schliefslich wurde noch durch Vermischen der ammoniakalischen Lösungen von Cyanphenylglutaconimid und Kupferacetat die *Cyanphenylglutaconimid-Kupferammoniakverbindung* $(C_{12}H_7N_2O_2)_2Cu.4NH_3$ als ultramarinblauer, krystallinischer, in Wasser und Ammoniak sehr wenig löslicher, sehr beständiger, stets wasserfreier Niederschlag erhalten, der erst bei 175 bis 180° circa 2 Mol. Ammoniak verliert. Alle hier beschriebenen Verbindungen enthalten 4 Mol. Ammoniak, sind fast alle unlöslich in Wasser, zwei derselben sind wasserfrei, diese sind gegen Wärme und die Einwirkung der Luft sehr beständig, die übrigen enthalten Wasser und sind weniger beständig. Aus dem Verhalten der hier beschriebenen Verbindungen schliefst Verfasser, dafs diese und ähnliche Verbindungen den Kern

$$\left[{}^{NH_3}_{NH_3}>Cu<{}^{NH_3}_{NH_3}\right]X_2$$

enthalten. *Wt.*

W. Koenigs[1]) wies in einer Untersuchung über *Loiponsäure und Hexahydrocinchomeronsäure* nach, dafs die Loiponsäure die weniger stabile Form der Hexahydrocinchomeronsäure ist. Er stellte zuerst durch 12stündiges Kochen von salzsaurem Chinin mit 6 Thln. concentrirter Bromwasserstoffsäure vom spec. Gew. 1,49 und nachheriges Fällen mit Ammoniak Apochinin dar, welches durch drei bis vier Tage langes Kochen mit 25 Thln. roher Salpetersäure in Cinchomeronsäure[2]) übergeführt und diese dann nach den Angaben von Koenigs und Fr. Wolff[3]) zu Hexa-

[1]) Ber. 30, 1326. — [2]) JB. f. 1889, S. 2019; siehe auch JB. f. 1879, S. 802 f. — [3]) JB. f. 1896, S. 1770.

hydrocinchomeronsäure reducirt wurde, deren *salzsaures Salz*, $C_7H_{11}NO_4.HCl$, den Schmelzp. 237 bis 238° zeigte. Die so gewonnene, wahrscheinlich noch ein Gemenge von cis- und trans-Säure darstellende Hexahydrocinchomeronsäure (1 g) wurde durch fünf- bis sechsstündiges Erhitzen mit gepulvertem Kali (8 g) und Wasser (1,5 g) auf 190 bis 200° umgelagert, die hier erhaltene umgelagerte Säure und ihre Salze wichen aber in den Schmelzpunkten von der Loiponsäure noch stärker ab, wie das direct erhaltene Reductionsproduct der Cinchomeronsäure. Deshalb wurde nun die nach der Vorschrift von Skraup[1]) gewonnene Loiponsäure, welche ein ziemlich schwer lösliches, aus heifsem Wasser in farblosen Nädelchen krystallisirendes und bei 167 bis 168° unter vorherigem Sintern und unter Zersetzung schmelzendes *Nitrosamin* giebt, ebenfalls der Umlagerung durch Erhitzen mit Kali und wenig Wasser unterzogen, wobei eine inactive isomere Säure erhalten wurde, welche sich als völlig identisch mit der umgelagerten Hexahydrocinchomeronsäure erwies. Beide Säuren krystallisiren aus Wasser, worin sie in der Kälte ziemlich schwer löslich sind, und schmelzen nahezu gleichzeitig unter Zersetzung bei 268 bis 270°, bei raschem Erhitzen gegen 275°. Die *salzsauren Salze* sind leicht löslich, krystallisiren aus Wasser und schmelzen unter Zersetzung fast gleichzeitig bei 240 bis 242°, die krystallisirten, sehr leicht löslichen *bromwasserstoffsauren Salze* unscharf, aber gleichzeitig bei 220 bis 222°; die Hydrochloraurate krystallisiren aus nicht zu verdünnten Lösungen und schmelzen fast gleichzeitig unter Zersetzung bei 205°. Die völlige Identität der beiden Säuren ergab sich aus der von Muthmann durchgeführten krystallographischen Vergleichung ihrer salzsauren Salze. Nach ihm krystallisirt das salzsaure Salz der umgelagerten Loiponsäure vom Schmelzp. 240° in klaren, farblosen, schön durchsichtigen, dem monosymmetrischen Systeme angehörenden Täfelchen, welche als Hauptfläche immer die Symmetrieebene {010} zeigen. {100} ist ziemlich breit entwickelt, zeigt aber meist Streifungen; ganz schmal tritt hier und da das Prisma {110} auf. Als Endflächen zeigten alle Krystalle das Klinodoma {111}. Gemessene Winkel sind: {010} : {110} = 56° 33′; {010} : {011} = 61° 46′; {100} : {111} = 79° 28′. Die optische Axenebene ist parallel der Symmetrieebene; durch {100} sieht man im Polarisationsapparat am Rande des Gesichtsfeldes eine optische Axe austreten; die Doppelbrechung ist stark. Auf der Symmetrieebene

[1]) JB. f. 1896, S. 220, 1771.

bildet die Auslöschungsrichtung mit der Kante {010}:{100} einen Winkel von 28°. Die Krystalle des salzsauren Salzes der umgelagerten Hexahydrocinchomeronsäure erwiesen sich zweifellos hiermit identisch. In der Loiponsäure ist also hiernach jetzt sicher ein Piperidinrest anzunehmen. Versuche, die Cincholoiponsäure durch α-Bromirung und vorsichtiges Schmelzen mit Kali in die hochschmelzende Hexahydrocinchomeronsäure überzuführen, blieben erfolglos. *Wt.*

W. Koenigs[1]) berichtete über einige von ihm dargestellte Derivate des Merochinens und der Cincholoiponsäure. Er fand, dafs ebenso wie die Loiponsäure sich auch die rechtsdrehende Cincholoiponsäure von Skraup[2]) durch fünf- bis sechsstündiges Erhitzen mit 8 Thln. Aetzkali und $1^1/_2$ Thln. Wasser in eine isomere *Säure* $C_8H_{11}NO_4$ umlagern läfst. Dieselbe ist aber noch optisch activ und zwar linksdrehend. Das salzsaure Salz dieser Säure krystallisirt aus verdünnter Salzsäure und schmilzt unscharf bei 197°. Die freie Säure krystallisirt aus concentrirter, wässeriger Lösung und scheint Krystallwasser zu enthalten. Aus verdünntem Weingeist krystallisirt sie wasserfrei und schmilzt unter Zersetzung bei ca. 246°. Ihr *Nitrosamin* krystallisirt ebenfalls gut aus Wasser und schmilzt unter Zersetzung bei 173 bis 175°. Die durch Behandlung des Cincholoiponsäure-Diäthyläthers von Skraup (l. c.) mit Jodäthyl und darauffolgende Verseifung des N-Aethyläthers mittelst verdünnter Salzsäure dargestellte *N-Aethylcincholoiponsäure*, $C_{10}H_{17}NO_4=C_6H_{10}(-COOH, -COOH, -N-C_2H_5)$, welche bei 214 bis 215° unter Zersetzung schmilzt, wird beim Kochen mit Essigsäureanhydrid nicht in das Anhydrid, sondern in zwei isomere Verbindungen von der Formel $C_{10}H_{15}NO_3$ übergeführt, welche als *Anhydro-N-äthylcincholoiponsäure* und zwar die der Hauptmenge nach gebildete und bei 194° schmelzende als α- und die niedriger bei 105° schmelzende als β-Säure bezeichnet werden. Beide Säuren drehen in methylalkoholischer Lösung nach links, die α-Säure stärker als wie die β-Säure, während die N-Aethylcincholoiponsäure und die Cincholoiponsäure rechtsdrehend sind. Beide Anhydrosäuren krystallisiren aus Wasser und reagiren sauer. Beim Erwärmen mit Wasser und Silbercarbonat geben sie zwei gut krystallisirende *Silbersalze* von der Formel $C_{10}H_{14}AgNO_3$ und besitzen danach einbasischen Charakter. Im Gegensatz zur Cincholoiponsäure und N-Aethylcincholoipon-

[1]) Ber. 30, 1332. — [2]) JB. f. 1896, S. 220, 1771; Monatsh. Chem. 15, 176; 17, 372.

säure entfärben sie sofort kalte schwefelsaure Kaliumpermanganatlösung. Die auch beim Erhitzen von N-Aethylcincholoiponsäure mit Glycerin (5 Thln.) im Wasserstoffstrom auf 300° entstehende *α-Anhydro-N-äthylcincholoiponsäure* reagirt mit essigsaurer Phenylhydrazinlösung nicht. Beim Kochen mit Barytwasser im Ueberschufs giebt sie ein amorphes *Baryumsalz*, $(C_{10}H_{16}NO_4)_2Ba$, welches beim Zersetzen mit verdünnter Schwefelsäure eine mit der N-Aethylcincholoiponsäure isomere, krystallisirte, unter Zersetzung bei 278° schmelzende, gegen kalte schwefelsaure Kaliumpermanganatlösung ziemlich beständige Säure, $C_{10}H_{17}NO_4$, liefert, deren *salzsaures Salz* gegen 180° schmilzt. Sie unterscheidet sich von der N-Aethylcincholoiponsäure, aufser durch den um 13 bis 14° höher liegenden Schmelzpunkt, noch dadurch, dafs sie ungefähr eben so weit nach links dreht, als jene nach rechts, und wird sie danach als *l-N-Aethylcincholoiponsäure* bezeichnet. Durch Kochen mit Essigsäureanhydrid wird sie zum gröfsten Theil wieder in die α-Anhydro-N-äthylcincholoiponsäure zurückverwandelt. Diese scheint Brom- und Jodwasserstoffsäure zu addiren und zerfällt beim vorsichtigen Schmelzen mit Kali und Wasser ohne Verkohlung hauptsächlich in Essigsäure und Aethylamin. — Von Derivaten des Merochinens stellte Verfasser folgende dar: Er erhielt durch zwei- bis dreistündiges Erhitzen von Merochinen mit 5 Thln. 80 proc. wässeriger Arsensäurelösung eine von ihm als *Oxydihydromerochinen* bezeichnete Verbindung $C_9H_{17}NO_3 . 2H_2O$, welche mit 2 Mol. Krystallwasser krystallisirt, diese bei 100° verliert und dann bei ca. 220° schmilzt. Das Oxydihydromerochinen enthält 1 Mol. Wasser mehr als das Merochinen und bildet mit Säuren unter Abspaltung dieses einen Moleküls Wasser Salze, welche als solche des *Lactons des Oxydihydromerochinens*, $C_9H_{15}NO_2$, bezeichnet werden. Das bei 254 bis 255° schmelzende salzsaure Salz und das Platindoppelsalz sind mit den entsprechenden Merochinensalzen isomer. Die wässerige Lösung des salzsauren Salzes erwies sich als optisch inactiv, während die entsprechende Merochinenlösung rechtsdrehend ist. Das Oxydihydromerochinen ist zum Unterschiede von Merochinen in kalter, verdünnter, schwefelsaurer Lösung gegen Kaliumpermanganat längere Zeit beständig, seine wässerige Lösung reagirt nicht sauer, sondern schwach basisch; alkalische Lösungen von Jod oder Brom scheiden reichlich Jodoform resp. Tetrabromkohlenstoff ab. Aus den Mutterlaugen von der Darstellung des salzsauren Lactons des Oxydihydromerochinens wurde in geringer Menge noch ein *isomeres Salz*, $C_9H_{15}NO_2 . HCl$, gewonnen, welches auf Zusatz von Aether

bildet die Auslöschungsrichtung mit der Kante {010
Winkel von 28°. Die Krystalle des salzsauren Sal
gelagerten Hexahydrocinchomeronsäure erwiesen si
hiermit identisch. In der Loiponsäure ist also h
sicher ein Piperidinrest anzunehmen. Versuche, die (
säure durch α-Bromirung und vorsichtiges Schmelzen
die hochschmelzende Hexahydrocinchomeronsäure
blieben erfolglos.

W. Koenigs[1]) berichtete über einige von ihm
Derivate des Merochinens und der Cincholoiponsäu
dafs ebenso wie die Loiponsäure sich auch die
Cincholoiponsäure von Skraup[2]) durch fünf- bis
Erhitzen mit 8 Thln. Aetzkali und $1^1/_2$ Thln. V
isomere *Säure* $C_8H_{11}NO_4$ umlagern läfst. Diesell
optisch activ und zwar linksdrehend. Das salz
Säure krystallisirt aus verdünnter Salzsäure und
bei 197°. Die freie Säure krystallisirt aus con
riger Lösung und scheint Krystallwasser zu en
dünntem Weingeist krystallisirt sie wasserfrei
Zersetzung bei ca. 246°. Ihr *Nitrosamin* k
gut aus Wasser und schmilzt unter Zersetzu
Die durch Behandlung des Cincholoiponsäu
Skraup (l. c.) mit Jodäthyl und darauffol
N-Aethyläthers mittelst verdünnter Salzsäure
cincholoiponsäure, $C_{10}H_{17}NO_4 = C_6H_{10}(-COO$
welche bei 214 bis 215° unter Zersetzu
Kochen mit Essigsäureanhydrid nicht in
in zwei isomere Verbindungen von der
geführt, welche als *Anhydro-N-äthyl*
die der Hauptmenge nach gebildete
als α- und die niedriger bei 105° s
zeichnet werden. Beide Säuren dr
Lösung nach links, die α-Säure stär
rend die N-Aethylcincholoiponsäu
rechtsdrehend sind. Beide Anhydr
und reagiren sauer. Beim Erw
carbonat geben sie zwei gut k
Formel $C_{10}H_{14}AgNO_3$ und besit
Im Gegensatz zur Cincholoip

[1]) Ber. 30, 1332. — [2]) JB.
176; 17, 372.

ylester, welcher, aus
Krystallkörnchen vom
ylester ist in Wasser
loroform und Benzol
Sowohl dieser Ester
ter Lösung mit Eisen-
les Chlorhydrates des
hr zersetzliche Verbin-
lesters bildet sich als
äthylester von Blumen-
is dem Pyridintricarbon-
0 bis 160°, oder durch
f 210°. Läfst man auf
läthyl einwirken, schüttelt
und behandelt das ent-
m Silberoxyd, so entsteht
liefert der Diäthylester mit
er ***Pyridintricarbondiamin-***
elches aus Wasser umkry-
itriollösung keine Färbung
raun wird und sich zersetzt.
öslich; in wässeriger Lösung
Wassers auf. Beim Erhitzen
bondiaminsäure auf 120 bis 130°
ch unter Ammoniakaustritt das
ids, $C_5H_2N(CONH_2)\!-\!CO\!-\!NH\!-\!CO$,
aum löslich ist, allmählich jedoch
lz der Pyridintricarbonsäure über-

Sd.

Ueber *α-α'*-Diphenylpyridin und
pyridin (aus Diphenacylmalon- und
nd nachfolgender Kohlensäureabspal-
überschüssiger concentrirter Salpeter-
felsäure zwei Stunden am Wasserbade
menge zweier isomerer Dinitroproducte,
holte Krystallisation aus Essigsäure und
Alkohol trennen liefs. Das in der Haupt-
initrodiphenylpyridin, $C_5H_3N(C_6H_4NO_2)_2$,
ther schwer löslich und bildet, aus Essig-

…, 693. — [2]) Daselbst, S. 697, 698. — [3]) Ber. 30,

zur methylalkoholischen Lösung krystallisirt, bei ca. 223 bis 224° schmilzt, mit alkalischer Jodlösung ebenfalls etwas Jodoform bildet und in wässeriger Lösung Linksdrehung zeigt. Der unter 715 mm Druck unter theilweiser Zersetzung bei 254 bis 255° als farbloses Oel übergehende Merochinen-Aethyläther wurde durch Behandeln mit Jodäthyl in den N-Aethylmerochinen-Aethyläther übergeführt, und aus diesem durch mehrstündiges Erwärmen mit verdünnter Chlor- oder Bromwasserstoffsäure die in Wasser leicht löslichen, krystallisirten Salze des *N-Aethylmerochinens* gewonnen, von denen das *salzsaure Salz* $C_{11}H_{19}NO_2 . HCl$ bei 165°, das *bromwasserstoffsaure Salz* $C_{11}H_{19}NO_2 . HBr$ bei ca. 215° schmilzt. Das freie N-Aethylmerochinen konnte nicht krystallisirt erhalten werden. Bei der Bromirung des bromwasserstoffsauren N-Aethylmerochinen-Aethyläthers, $C_{13}H_{23}NO_2 . HBr$, in Chloroformlösung entsteht ein farbloses, bei ca. 183° schmelzendes *Dibromid*, $C_{13}H_{23}Br_2NO_2 . HBr$, aus welchem beim 15stündigen Kochen mit sehr verdünnter Bromwasserstoffsäure ein in farblosen, bei 218 bis 220° schmelzenden Nadeln krystallisirendes *Salz* $C_{11}H_{18}BrNO_2 . HBr$ erhalten wird. *Wt.*

O. Rint. Ueber die Esterificirung der α-β-γ-Pyridintricarbonsäure[1]. — Die Esterificirung der *Pyridintricarbonsäure*, welche bei der Oxydation der Cinchoninsäure gebildet wird, wurde auf vier verschiedenen Wegen versucht: Mit Chlorwasserstoff und Alkohol, mit Phosphorpentachlorid und nachheriger Einwirkung von Alkohol, durch Einwirkung von Natriumäthylat und äthylschwefelsaurem Natrium auf den Diäthylester der Tricarbonsäure und durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid und Alkohol auf denselben Diäthylester. In keinem Falle gelang es, einen Trialkylester zu gewinnen. Das Chlorhydrat des *Pyridintricarbonsäuredimethylesters* (aus der Säure mittelst Methylalkohol und Chlorwasserstoff dargestellt) bildet feine Nadeln, welche bei 170° (uncorr.) erweichen und zwischen 177 bis 178° (uncorr.) schmelzen. Beim längeren Erhitzen auf nicht zu hohe Temperatur (Kochen mit Benzol) wird Chlorwasserstoff abgeschieden und der freie Dimethylester gewonnen, der, aus Methylalkohol umkrystallisirt, bei 165 bis 166° (uncorr.) schmilzt. Er ist in kaltem Wasser schwerer als in heifsem löslich. Der salzsaure *α-β-γ-Pyridintricarbonsäurediäthylester* bildet ein weifses Krystallpulver, welches bei 100° erweicht und bei 142° (uncorr.) schmilzt. Er verliert schon beim Lösen in Wasser Salzsäure, leichter jedoch beim Kochen mit

[1]) Monatsh. Chem. 18, 223—243.

Benzol und liefert dann den freien Diäthylester, welcher, aus Benzol umkrystallisirt, kleine glanzlose Krystallkörnchen vom Schmelzp. 118° (uncorr.) bildet. Der Diäthylester ist in Wasser schwer, in Alkohol, Essigäther, Aceton, Chloroform und Benzol leicht löslich und nicht unzersetzt flüchtig. Sowohl dieser Ester als der Dimethylester geben in frisch bereiteter Lösung mit Eisenvitriol keine Reaction. Die Doppelsalze des Chlorhydrates des Diäthylesters mit Metallchloriden sind sehr zersetzliche Verbindungen. Bei der Darstellung des Diäthylesters bildet sich als Nebenproduct auch der *Cinchomeronsäurediäthylester* von Blumenfeld[1]). Derselbe Ester bildet sich auch aus dem Pyridintricarbonsäurediäthylester durch Erhitzen auf 150 bis 160°, oder durch Erhitzen mit alkoholischer Salzsäure auf 210°. Läfst man auf den Pyridintricarbonsäurediäthylester Jodäthyl einwirken, schüttelt das Reactionsproduct mit Chlorsilber und behandelt das entstandene Additionsproduct mit feuchtem Silberoxyd, so entsteht *Aethylapophyllensäure*[2]). Andererseits liefert der Diäthylester mit Ammoniak leicht das Ammonsalz der *Pyridintricarbondiaminsäure*, $C_5H_2N(CONH_2)_2CO_2NH_4$, welches aus Wasser umkrystallisirt werden kann, mit Eisenvitriollösung keine Färbung giebt und beim Erhitzen auf 300° braun wird und sich zersetzt. In Alkohol ist dieses Salz nicht löslich; in wässeriger Lösung nimmt es leicht die Elemente des Wassers auf. Beim Erhitzen des Ammonsalzes der Pyridintricarbondiaminsäure auf 120 bis 130° bis zur Gewichtsconstanz bildet sich unter Ammoniakaustritt das *Amid des Pyridintricarbonsäureimids*, $C_5H_2N(CONH_2)\text{–CO–NH–CO}$, welches in siedendem Wasser kaum löslich ist, allmählich jedoch beim Kochen in das Ammonsalz der Pyridintricarbonsäure übergeht. *Sd.*

C. Paal und C. Demeler. Ueber *α-α'*-Diphenylpyridin und -piperidin[3]). — *α-α'-Diphenylpyridin* (aus Diphenacylmalon- und -essigsäure mit Ammoniak und nachfolgender Kohlensäureabspaltung gewonnen) wurde mit überschüssiger concentrirter Salpetersäure oder Salpeter-Schwefelsäure zwei Stunden am Wasserbade erhitzt. Es entstand ein Gemenge zweier isomerer Dinitroproducte, welches sich durch wiederholte Krystallisation aus Essigsäure und Behandlung mit Aether-Alkohol trennen liefs. Das in der Hauptmenge entstehende *α-Dinitrodiphenylpyridin*, $C_5H_3N(C_6H_4NO_2)_2$, ist in Alkohol und Aether schwer löslich und bildet, aus Essig-

[1]) Monatsh. Chem. **16**, 693. — [2]) Daselbst, S. 697, 698. — [3]) Ber. 30, 1499—1504.

säure umkrystallisirt, hellgelbe, feine Nädelchen, welche nicht ganz scharf bei 210 bis 220° schmelzen. Das *β-Dinitrodiphenylpyridin* krystallisirt aus Alkohol in gelben, bei 110 bis 111° schmelzenden kurzen Nadeln, die sich leicht in Eisessig, Benzol und Alkohol lösen. Reducirt man das α-Dinitrodiphenylpyridin mit Zinn und Salzsäure in siedender alkoholischer Lösung, so fällt nach dem Verdünnen mit Wasser und Befreien vom Zinn mit Schwefelwasserstoff beim Erkalten das Chlorhydrat des *α-Diamidodiphenylpyridins* krystallisirt aus. Die mit Natronlauge in Freiheit gesetzte Base krystallisirt aus Wasser in weifsen, seideglänzenden Nadeln vom Schmelzp. 75 bis 76°. Das Chlorhydrat der Base schmilzt unter Zersetzung bei 300° und löst sich in Wasser mit gelber Farbe auf. Die Platin- und Golddoppelsalze der Base sind leicht zersetzliche Substanzen. Bei der Oxydation des Diamidodiphenylpyridins mit Kaliumpermanganat entsteht *α-α'-Pyridindicarbonsäure (Dipicolinsäure)*. *α-α'-Diphenylpiperidin* wurde aus dem α-α'-Diphenylpyridin mittelst Natrium und Alkohol und aus der Diphenylpiperidincarbonsäure durch Erhitzen mit Kalk gewonnen. Aus dem Chlorhydrat abgeschieden, krystallisirt die Base in farblosen, bei 69° schmelzenden Tafeln. Das Chlorhydrat schmilzt bei 315 bis 316°, das Platindoppelsalz (enthält 2 Mol. Krystallwasser) bei 206 bis 207°, das Golddoppelsalz bei 202°.
Sd.

A. Just. Ueber β-Toluylpicolinsäure und β-Tolylpyridylketon [1]. — Chinolinsäureanhydrid wurde in Gegenwart von Aluminiumchlorid mit Toluol condensirt und das entstandene Product durch die Kupferverbindung gereinigt. Nach dem Zerlegen der letzteren mit Schwefelwasserstoff, Eindampfen der filtrirten Lösung, Versetzen mit Alkohol und Abkühlen konnten rhombische Prismen der *Toluylpicolinsäure*, $C_{14}H_{11}O_3N$, gewonnen werden, welche sich in heifsem Wasser und Alkohol, nicht aber in Benzol, Aether oder Chloroform lösen. Beim Schmelzen spaltet die Säure Kohlensäure ab. Mit concentrirter Salzsäure entsteht das Chlorhydrat. Mit Silber giebt die Säure ein lösliches, krystallisirendes, saures, und ein unlösliches neutrales Salz. Die Säure liefert mit Hydroxylamin das *β-p-Tolylpyridorthooxazinon* (Oximanhydrid, $C_{14}H_{10}N_2O_2$), welches bei 217° schmilzt. In analoger Weise entsteht aus der Säure und Phenylhydrazin das bei 247° schmelzende *1-n-Phenyl-3-p-tolylchinolinazon* (Hydrazonanhydrid, $C_{20}H_{15}N_3O$), welches auch ein Platindoppelsalz zu liefern im Stande ist. Erhitzt man die Säure

[1] Monatsh. Chem. 18, 452—459.

für sich, so verliert sie Kohlensäure und geht in das *β-p-Tolylpyridylketon*, $C_{13}H_{11}NO$, vom Schmelzp. 78° über, dessen Chloroplatinat ein gelber krystallinischer Niederschlag ist. Das Keton liefert mit Hydroxylamin ein krystallisirendes, bei 167° schmelzendes *Oxim*, $C_{13}H_{12}NO_2$. *Sd.*

Alfred Kirpal. Zur Kenntnifs der Hemipinsäure und der isomeren Estersäuren der Papaverinsäure [1]). — Die Hemipinsäure, $C_6H_2(\overset{1.2}{OCH_3})_2(\overset{4.5}{COOH})_2$, aus Papaverin, ist jetzt nach Goldschmidt nicht identisch mit der aus Narcotin gewonnenen und wurde von demselben als *Metahemipinsäure* bezeichnet. Verfasser hat daher die elektrische Leitfähigkeit der *Hemipinsäure*, $C_6H_2(\overset{1.2}{OCH_3})_2(\overset{3.4}{COOH})_2$, selbst bei 25° bestimmt und $k = 0{,}110$, also kleiner als das früher von Ostwald ermittelte k ($= 0{,}145$) der Metahemipinsäure (damals als Hemipinsäure bezeichnet) gefunden. — Für *α-Hemipinsäuremethylester*, $C_6H_2(\overset{1.2}{OCH_3})_2(\overset{3}{CO_2CH_3})(\overset{4}{COOH})$, ergab sich $k = 0{,}0160$, erwartungsgemäfs kleiner als das k der freien Säure, für den *β-Ester* $C_6H_2(\overset{1.2}{OCH_3})_2(\overset{3}{COOH})(\overset{4}{CO_2CH_3})$ dagegen $k = 0{,}130$, also in nicht leicht zu erklärender Weise gröfser. — Die in Wasser schwer löslichen *β-* und *γ-Methyl-* und Aethylester der *Papaverinsäure* (der neu dargestellte *γ*-Aethylester bei 184° schmelzend), z. B.:

```
        N
  <pyridine ring>—CO—<benzene ring>OCH3 (β)
  CO2H  CO2CH3               OCH3
```

und

```
  <pyridine ring>—CO—<benzene ring>OCH3 (γ)
  CO2CH3  CO2H               OCH3
```

zeigen wie die Hemipinsäureester ein endständiges und ein von sauerstoffhaltigen Gruppen eingeschlossenes Carboxyl. Nicht analog den Hemipinsäureestern (aber entsprechend dem Verhalten der Pyridindicarbonsäuren nach Ostwald) ist k für den *β-Methylester* $= 0{,}78$, für das *γ-Isomere* $= 0{,}60$. Die Möglichkeit partieller Verseifung bei der nothwendigen grofsen Verdünnung verhinderte bindende Schlüsse. — Messungen an *Papaverinsäure* stimmten überein mit denen Ostwald's. Der Eintritt der Benzoylgruppe (nach der von Goldschmidt endgültig festgestellten Formel)

[1]) Monatsh. Chem. 18, 8, 461—466.

erklärt das hohe *k* gegenüber demjenigen der zugehörigen Cinchomeronsäure. Bei $v = 512$ ist die Papaverinsäure stärker als ihre Estersäuren, mit steigender Verdünnung schwächer. Die Arbeit wird fortgesetzt. *Sch.*

Amé Pictet und P. Genequand[1]) veröffentlichten eine Untersuchung über die *Jodmethylate des Nicotins*. Sie erhielten das schon von Stahlschmidt[2]) dargestellte *Nicotindijodmethylat*, $C_{10}H_{14}N_2(CH_3J)_2$, durch Behandeln einer verdünnten, methylalkoholischen Nicotinlösung mit Jodmethyl im Ueberschufs in compacten, hellgelben, bei 216° schmelzenden, nicht hygroskopischen, in Wasser sehr leicht, in Chloroform leicht, in Alkohol weniger, in Aether nicht löslichen Prismen. Durch Natriumcarbonat wird das Nicotindijodmethylat auch beim Kochen nicht verändert. Das beim Vermischen äquimolekularer Mengen von Nicotin und Jodmethyl in verdünnter methylalkoholischer Lösung entstehende *Nicotinmonojodmethylat*, $C_{10}H_{14}N_2 . CH_3J$, wurde nur als hellgelbe, syrupöse Masse gewonnen, die auf keine Weise zur Krystallisation zu bringen war. Es ist in Wasser, Alkohol und Chloroform sehr leicht löslich und wird durch kohlensaure Alkalien nicht zersetzt. Beim Behandeln desselben mit Silberoxyd erhält man eine stark alkalische Lösung des entsprechenden Methylhydroxyds, aus welcher sich auf Zusatz von Salzsäure das *Chlormethylatchlorhydrat*, $C_{10}H_{14}N_2 . CH_3Cl . HCl$, als farblose, unkrystallisirbare, zerfliefsliche Masse abscheidet. Das daraus gewonnene *Platindoppelsalz* $C_{10}H_{14}N_2 . CH_3Cl . HCl . PtCl_4$ krystallisirt aus Wasser in kleinen, orangerothen, wasserfreien, unter Zersetzung bei 266° schmelzenden Blättchen. Das beim Versetzen von Nicotin mit Jodwasserstoffsäure und Eindampfen des so erhaltenen Gemisches auf dem Wasserbade zur Trockne entstehende *Nicotindijodhydrat*, $C_{10}H_{14}N_2 . 2HJ$, bildet aus Alkohol krystallisirt lange, fast farblose, an der Luft nicht zerfliefsliche, bei 195° schmelzende Nadeln. Durch Behandeln in alkoholischer Lösung mit der berechneten Menge Nicotin wird es nach der Gleichung: $C_{10}H_{14}N_2 . 2HJ + C_{10}H_{14}N_2 = 2C_{10}H_{14}N_2 . HJ$ in das eine hellgelbe, syrupförmige Masse darstellende *Nicotinmonojodhydrat*, $C_{10}H_{14}N_2 . HJ$, übergeführt. Durch zweistündiges Kochen desselben in alkoholischer Lösung mit Jodmethyl im Ueberschufs wurde das *Jodhydrat des Nicotinisomonojodmethylats*, $C_{10}H_{14}N_2 . HJ . CH_3$, in kleinen, farblosen, oder schwach gelblich gefärbten, in Wasser sehr leicht, in kaltem Alkohol wenig, in Aether, Ligroin und

[1]) Ber. 30, 2117. — [2]) Ann. Chem. Pharm. 90, 222; JB. f. 1854, S. 499 f.

Chloroform nicht löslichen, bei 209° schmelzenden Blättchen gewonnen. Durch Behandeln desselben mit Natriumcarbonat erhält man das *Nicotinisomonojodmethylat*, $C_{10}H_{14}N_2 . CH_3J$, nach dem Umkrystallisiren aus Aetheralkohol in breiten, farblosen, bei 164° schmelzenden, in Wasser, Alkohol und Chloroform leicht, in Aether nicht löslichen Blättern. Es nimmt leicht noch 1 Mol. Jodmethyl auf unter Bildung des Dijodmethylats. Mit Silberoxyd behandelt, liefert es eine stark alkalische und leicht zersetzliche Lösung des entsprechenden *Isomethylhydroxyds*. Das durch Schütteln des Nicotinisomonojodmethylats gewonnene *Isonicotinmonochlormethylat*, $C_{10}H_{14}N_2 . CH_3J$, stellt eine strahlig krystallisirte, sehr hygroskopische, in Wasser, Alkohol und Chloroform sehr leicht lösliche Masse dar. Das *Platindoppelsalz*, $C_{10}H_{14}N_2 . CH_3Cl . HCl . PtCl_4$, wurde als krystallinisches, rothgelbes, bei 235 bis 240° ohne zu schmelzen sich zersetzendes Pulver erhalten. Durch die Darstellung der beiden hier beschriebenen verschiedenen Additionsproducte des Nicotins mit 1 Mol. Jodmethyl, welche beide die Eigenschaften von Jodiden quaternärer Ammoniumbasen besitzen, ist bewiesen, dafs beide Stickstoffatome des Nicotins tertiär gebunden sind. Zur Entscheidung der Frage, an welchem Stickstoffatome die Gruppe CH_3J in jedem der beiden isomeren Monojodmethylate gebunden ist, wurde das *Nicotinisomethylhydroxyd* der Oxydation mit Kaliumpermanganat in der Kälte unterworfen, und aus der Reactionsflüssigkeit nach dem Ansäuern mit Salzsäure ein quaternäres *Chlorid* erhalten, welches kleine, durchsichtige, unter Zersetzung bei 248° schmelzende, in Wasser leicht, in kaltem Alkohol wenig, in Aether und Chloroform nicht lösliche Prismen bildet. Dieses Chlorid wird nicht durch Alkalien und kohlensaure Alkalien, wohl aber durch Silberoxyd zersetzt. Die hierbei sich abscheidende *Base* $C_7H_7NO_2 . H_2O$ krystallisirt in hübschen, farblosen, in Wasser aufserordentlich leicht, in Aethyl-, Methylalkohol und Chloroform wenig, in Aether und Ligroin nicht löslichen, bei 180°, ohne zu schmelzen, verkohlenden Nadeln. Sie erwies sich als identisch mit dem von Jahns [1]) in dem Bockshornsamen entdeckten *Trigonellin*, welches als identisch mit dem von Hantzsch [2]) dargestellten *Methylbetaïn der Nicotinsäure* gefunden wurde. Aus dieser Bildung des Trigonellins bei der Oxydation des Nicotinisomonomethylhydroxyds ergiebt sich, dafs bei der directen Bildung der basischen Salze und der Monohalogenalkylate des Nicotins

[1]) Ber. 18, 2518; 20, 2839; JB. f. 1885, S. 1729 f.; f. 1887, S. 2162 f. — [2]) Ber. 19, 31; JB. f. 1886, S. 761 f.

die Addition am Pyrrolidinstickstoff stattfindet, welcher den stärker basischen Charakter aufweist. Ferner geht aus der Bildung des Trigonellins hervor, dafs die Beständigkeit des Pyridinringes durch Anlagerung der Gruppen CH_3 und OH an den Stickstoff keineswegs vermindert wird. Bei der Oxydation des Nicotinisomethylhydroxyds, wie bei der Oxydation des Nicotins selbst, wird allein der Pyrrolidinring angegriffen und in eine Carboxylgruppe umgewandelt. Es entsteht das Methylhydroxyd der Nicotinsäure, welche durch Abspaltung eines Moleküls Wasser in das entsprechende Betaïn, das Trigonellin, übergeht. *Wt.*

Piperidingruppe.

E. Merck in Darmstadt. Verfahren zur Darstellung von Piperidin aus Pyridin und von Dihydrochinolin aus Chinolin durch Elektrolyse. D. R.-P. Nr. 90308 [1]). — Unterwirft man Pyridin oder Chinolin in saurer Lösung (etwa in 10 proc. Schwefelsäure) der Elektrolyse, so entstehen *Piperidin-* beziehungsweise *Di-* oder *Tetrahydrochinolin*. Die Di- und Tetrahydrochinolinbasen kann man leicht durch Destillation mit Wasserdampf trennen, wobei nur die Tetrahydrochinoline sich verflüchtigen. *Sd.*

A. Lipp [2]). Synthese vierfach hydrirter Pyridinderivate und Ueberführung derselben in Piperidinverbindungen. [Zweite Abhandlung [3]).] — VI. n-Methyl-Δ^2-tetrahydro-α-oxäthylenpyridin. Das n-Methyl-Δ^2-tetrahydro-α-methylpyridin [4]) zeigt in seiner Zusammensetzung eine gewisse Aehnlichkeit mit dem Chinaldin und α-Picolin:

CH CH / HC C CH / HC C C.CH_3 / CH N — Chinaldin

CH / HC CH / HC C.CH_3 / N — Picolin

CH_2 / H_2C CH / H_2C C.CH_3 / N.CH_3 — n-Methyltetrahydropicolin.

Das die Methylgruppe tragende tertiäre Kohlenstoffatom ist in allen drei Verbindungen mit Stickstoff und Kohlenstoff verbunden, nur der Ort der Doppelbindung ist verschieden. Die naheliegende Vermuthung, dafs das n-Methyltetrahydropicolin analog den beiden anderen erwähnten Basen mit Aldehyden reagiren würde, bestätigte sich bei der Einwirkung von Formaldehyd, der bei gewöhnlicher

---

[1]) Patentbl. 18, 56. — [2]) Ann. Chem. 294, 135—164. — [3]) Erste Abhandlung: Ann. Chem. 289, 173. — [4]) Ann. Chem. 289, 216.

Temperatur unter Erwärmen das n-Methyltetrahydrooxäthylenpyridin liefert:

```
      CH2                          CH2
H2C/   \CH                  H2C/   \CH
   |   ||      + CH2O  =       |   ||
H2C\   /C.CH3               H2C\   /C.CH2.CH2OH
     N.CH3                       N.CH3
```

Diese mit dem Tropin isomere Base bildet eine farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit von schwach ammoniakalischem Geruch, mit Wasser in jedem Verhältnifs mischbar, auch in Alkohol und Aether leicht löslich. Mit Wasserdämpfen ist sie ziemlich leicht flüchtig, bei — 20° wird sie sehr dickflüssig, ohne jedoch zu erstarren. Das specifische Gewicht beträgt bei 0° auf Wasser von derselben Temperatur bezogen 0,96007, der Siedepunkt liegt unter 710 mm Druck bei 199 bis 200°. Die Base bräunt Curcumapapier stark und verbindet sich mit Säuren unter starkem Erwärmen. Das salzsaure Salz, $C_7H_{12}ON.CH_3.HCl$, bildet büschelförmig vereinigte, nadelförmige Krystalle vom Schmelzp. 155 bis 157°, leicht löslich in Wasser, etwas schwerer in absolutem Alkohol. Bei zweistündigem Erhitzen mit rauchender Salzsäure auf 180 bis 185° trat keine Wasserabspaltung ein. Das Platinsalz, $(C_7H_{12}ON.CH_3.HCl)_2PtCl_4$, orangegelbe, büschelig verwachsene Nadeln, ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser, leichter in heifsem, unlöslich in Alkohol, schmilzt unter Zersetzung bei 200 bis 205°. Das Goldsalz, $C_7H_{12}ON.CH_3.HCl.AuCl_3$, bildet zunächst eine ölige Ausscheidung, die bald krystallinisch wird, und ist in Alkohol etwas leichter löslich als in Wasser. Es sintert bei 110° zusammen, schmilzt bei 119 bis 121° und zersetzt sich bei 135 bis 140° unter Gasentwickelung. Das Quecksilberchloriddoppelsalz, $C_7H_{12}ON.CH_3.HCl.6HgCl_2$, ist in kaltem Wasser schwer, in heifsem ziemlicht leicht löslich. Es schmilzt bei 161 bis 162° nur theilweise, wahrscheinlich unter Bildung eines an $HgCl_2$ ärmeren Salzes, bei 195 bis 200° findet vollständiges Schmelzen statt. Das Pikrat, $C_7H_{12}ON.CH_3.C_6H_2(NO_2)_3OH$, schmilzt bei 126 bis 127°, bei 200° tritt lebhafte Zersetzung ein. — n-Methylpipecolylalkin wurde durch Reduction des n-Methyltetrahydro-α-oxäthylenpyridins mittelst Natrium in alkoholischer Lösung erhalten. Es ist verschieden von demjenigen, welches Ladenburg[1]) durch Reduction des Picolylalkins und Einführung einer Methylgruppe in das Reductionsproduct erhalten hat. Es bildet eine farblose, zähe Flüssigkeit, wie Glycerin, von schwachem ammoniakalischem Geruch.

---

[1]) JB. f. 1891, S. 850; f. 1893, S. 1747.

Die wässerige Lösung bräunt Curcumapapier stark. Die Base ist leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether, ziemlich leicht flüchtig mit Wasserdämpfen, erstarrt nicht bei —20°. Siedepunkt bei 720 mm 214,5 bis 215,5°. Specifisches Gewicht bei 0° auf Wasser von 0° bezogen = 0,96727. Das n-Methylpipecolylalkin Ladenburg's siedet bei 225 bis 226° (corr. 232,5°) und erstarrt bei niederer Temperatur sehr langsam. Das salzsaure Salz ist zerfliefslich, das Platinsalz ölig. Das Goldsalz wurde in zwei verschiedenen Formen erhalten. Aus der warmen Lösung scheidet sich beim längeren Stehen ein Salz vom Schmelzp. 127 bis 128° (unscharf) aus, die Mutterlauge giebt bei gewöhnlicher Temperatur an der Luft oder über Schwefelsäure ein bei 72 bis 73° schmelzendes Salz mit 1 Mol. Krystallwasser. Das wasserhaltige Salz verliert beim Stehen über Schwefelsäure das Wasser und schmilzt dann bei 97 bis 98°. Ladenburg erhielt aus seinem n-Methylpipecolylalkin ein Goldsalz vom Schmelzp. 169 bis 170°. Das Quecksilberchloriddoppelsalz schmilzt (theilweise) bei 166 bis 167° und hat die Zusammensetzung $C_7H_{14}ON.CH_3.HCl + 6HgCl_2$. Ladenburg fand für das aus dem Hydrotropin dargestellte Quecksilbersalz die Formel $C_7H_{14}ON.CH_3.HCl.5HgCl_2$ und den Schmelzp. 207 bis 210°. Bei der Einwirkung von Jodmethyl auf das n-Methylpipecolylalkin entsteht (ohne Abspaltung von Jodwasserstoff) nur *eine* Verbindung. Das Goldsalz des entsprechenden Chlormethylats schmilzt glatt bei 101 bis 102°, das Platinsalz unter lebhafter Gasentwickelung bei 230 bis 235°. Ladenburg giebt den Schmelzpunkt des Chlormethylats seines Hydrotropins zu 211 bis 212°, den des Platinsalzes zu 173° an. — n-Methylvinylpiperidin wurde durch Erhitzen des n-Methylpipecolylalkins mit rauchender Salzsäure auf 180 bis 190° erhalten. Stark lichtbrechende Flüssigkeit von coniinähnlichem Geruch, die bei 161 bis 162° siedet (724 mm Druck). Es ist in dem 30- bis 35fachen Volumen Wasser löslich. Die wässerige Lösung reagirt alkalisch und trübt sich beim Erwärmen. Es ist identisch mit dem von Ladenburg aus seinem n-Methylpipecolylalkin dargestellten, was auffällig erscheinen mufs, da die benutzten Ausgangsstoffe sicher verschieden sind. Verfasser hat nun festgestellt, dafs nach dem Ladenburg'schen Verfahren bei der Reduction des Picolylalkins mit Natrium in alkoholischer Lösung nebenbei eine Aufspaltung des Pyridinringes stattfindet, und das abweichende Verhalten des Ladenburg'schen n-Methylpipecolylalkins erklärt sich wahrscheinlich dadurch, dafs letzteres mit Dimethylamidoheptylalkohol verunreinigt war, welcher beim Erhitzen mit concentrirter Schwefel-

säure und Eisessig eine tiefergehende Zersetzung erleidet, und dafs nur diejenige wasserärmere Base erhalten wurde, die sich vom n-Methylpipecolylalkin ableitet. Mit dieser Annahme stimmt überein, dafs Verfasser aus dem erwähnten Gemenge ein Gemisch zweier Goldsalze (Schmelzp. 215 bis 218° unter Zersetzung, nach Ladenburg Schmelzp. 211 bis 212°) erhielt, aus welchem ein bei 100° und ein bei 218° schmelzendes durch wiederholtes Umkrystallisiren isolirt werden konnten. Das beschriebene n-Methyltetrahydro-α-oxäthylenpyridin unterscheidet sich hinsichtlich der Formel von der Ladenburg'schen Tropinformel nur durch den Ort der doppelten Bindung. Da das Tropin sich jedoch nicht reduciren läfst, kann nach dem Verfasser dem Tropin die von Ladenburg aufgestellte Formel nicht zukommen. Das n-Methyltetrahydrooxäthylenpyridin ist auch verschieden von dem Pseudotropin [1]), Metatropin [2]) und Paratropin [3]). *Th.*

A. Ladenburg. Zur Abwehr [4]). — Die von A. Lipp [5]) gemachte Behauptung, dafs das von Ladenburg beschriebene *n-Methylpipecolylalkin* [6]) mit Dimethylamidoheptylalkohol verunreinigt gewesen sei, und dafs diese Verunreinigung die Ursache der Verschiedenheit von der von Lipp dargestellten Base sei, wurde von Ladenburg als unrichtig zurückgewiesen. *Sd.*

R. Willstätter [7]) berichtete über das *Arecolinjodmethylat.* Er fand, dafs das Arecolin, jenes Alkaloid der Betelnufspalme, welches nach den Untersuchungen von E. Jahns [8]) die Constitution eines n-Methyltetrahydronicotinsäure-Methyläthers besitzt, beim Behandeln in methylalkoholischer Verdünnung und unter Kühlung mit Jodmethyl ein *Arecolinjodmethylat*, $C_9H_{16}NO_2J$, liefert, welches in Wasser und heifsem Aethylalkohol sehr leicht, in kaltem Aethyl- und Methylalkohol sowie in Aceton schwer, in Chloroform ziemlich schwer, in Aether fast nicht lösliche, farblose, glänzende, bei 173 bis 174° schmelzende Prismen bildet. Das aus demselben gewonnene *Golddoppelsalz des Arecolinchlormethylats*, $C_9H_{16}NO_2Cl_4Au$, krystallisirt aus Methylalkohol, worin es in der Wärme sehr leicht, in der Kälte schwer löslich ist, in goldgelben, glänzenden, rhombenförmigen, bei 134 bis 135° schmelzenden Blättern, aus Wasser in lichtgelben Nadeln. Das Arecolinjodmethylat verhält sich genau ebenso wie das Jodmethylat des n-Methylpipecolinsäureäthers [9]);

[1]) Ann. Chem. 206, 299. — [2]) Daselbst 217, 123. — [3]) JB. f. 1891, S. 850. — [4]) Ann. Chem. 295, 370—374. — [5]) Vorstehendes Referat. — [6]) JB. f. 1893, S. 1747. — [7]) Ber. 30, 729—730. — [8]) Arch. Pharm. 229, 669; JB. f. 1888, S. 2238 ff.; f. 1890, S. 2035 ff.; f. 1891, S. 2093 f. — [9]) Siehe R. Willstätter, JB. f. 1896, S. 209.

es ist in wässeriger Lösung gegen kohlensaure und ätzende Alkalien auch in der Siedehitze beständig, abgesehen von der Verseifung der Estergruppe; nur in der Kalischmelze findet eine Spaltung in Dimethylamin und eine ungesättigte, ölige Fettsäure statt. Bei diesem Verhalten der ungesättigten Verbindung war natürlich eine gleiche Stabilität bei dem Jodmethylat des Dihydroarecolins zu erwarten, was der Versuch auch bestätigte. Das aus dem nach der Vorschrift von Jahns (l. c.) dargestellten Dihydroarecolin gewonnene *Dihydroarecolinjodmethylat* bildet entweder Krystallwärzchen oder grofse Säulen, schmilzt bei 155 bis 156° und ist in Wasser äufserst leicht, in Methylalkohol und heifsem Aethylalkohol recht leicht, in kaltem Aethylalkohol schwer löslich. Das aus demselben dargestellte *Golddoppelsalz des Dihydroarecolinchlormethylats* krystallisirt aus verdünntem Holzgeist in glänzenden Flocken, die aus mikroskopischen Prismen bestehen, schmilzt bei 111 bis 112° und ist in heifsem Wasser ziemlich leicht, in kaltem Wasser sehr schwer löslich. *Wt.*

J. Darnell Granger[1]) berichtete über Versuche *zur Synthese von Piperidin und seiner β-alkylirten Homologen*, wobei er an Stelle des von S. Gabriel[2]) hierfür angewandten Malonsäure-Aethyläthers als Ausgangsmaterial den Cyanessigsäure-Aethyläther benutzte. Zuerst versuchte er von dem nach der Vorschrift von Henry[3]) dargestellten, zwischen 191 und 193° (uncorr.) siedenden Methylcyanessigsäure-Aethyläther, $CH_3CH(CN)COOC_2H_5$, ausgehend, denselben (7 g) durch Erhitzen mit einer Lösung von 1,4 g Natrium in 30 ccm absolutem Alkohol und 8 g Jodmethyl in den *Dimethylcyanessigsäure-Aethyläther* überzuführen, wobei aber nur ein Gemisch von Mono- und Dimethylcyanessigester erhalten wurde. Darauf wurde auf analoge Weise der *Methylpropylcyanessigsäure-Aethyläther*, $CH_3(C_3H_7)C(CN)COOC_2H_5$, dargestellt und als eine zwischen 216 und 222° siedende Flüssigkeit von sehr angenehmem, an Thymian erinnerndem Geruch gewonnen. Nachdem hierdurch erwiesen war, dafs nach einander zwei verschiedene Alkylgruppen sich in den Cyanessigester einführen lassen, wurde die Synthese des Piperidins mit Hülfe des Cyanessigesters versucht. Der durch achtstündiges Erhitzen von Cyanessigester (20 g) mit einer Lösung von 4,2 g Natrium in 80 ccm absolutem Alkohol und mit 30,5 g Chlorpropylphenyläther dargestellte *α-Cyan-δ-phenoxyvaleriansäure-Aethyläther*,

---

[1]) Ber. 30, 1054—1059. — [2]) JB. f. 1892, S. 1111. — [3]) Belg. Acad. Bull. [3] 18, 670; JB. f. 1889, S. 637 ff.

$C_6H_5O-CH_2-CH_2-CH_2CH(-CN, -COOC_2H_5)$, und ebenso die aus dem Ester durch Verseifung gewonnene *α-Cyan-δ-phenoxyvaleriansäure* wurden aber nicht im reinen Zustande gewonnen und beim Erhitzen der α-Cyan-δ-phenoxyvaleriansäure auf 200° nur eine so geringe Menge von δ-Phenoxyvaleronitril erhalten, dafs die von Gabriel (l. c.) beschriebene Methode zur Synthese des Piperidins doch vorzuziehen ist. Im Weiteren wurde versucht, zur Synthese des Piperidins an Stelle der hier erwähnten Phenoxypropylkörper die entsprechenden Methoxypropylderivate zu verwenden. Zu dem Ende wurde die Darstellung des *α-Cyan-δ-methoxyvaleriansäure-Aethyläthers* durch vierstündiges Erhitzen von Cyanessigester mit der berechneten Menge Natriumäthylat und Chlormethoxypropan, welches nach den Angaben von Perkin [1]) hergestellt war, versucht. Aber auch hier zeigte es sich, dafs der gebildete Ester sich bei der Destillation stark zersetzt, und ist also auch dieser Weg für die Synthese des Piperidins nicht vortheilhaft. Schliefslich wurde noch durch vierstündiges Erhitzen von Malonester mit der berechneten Menge Natriumäthylat und Chlormethoxypropan der *γ-Methoxypropylmalonsäure-Aethyläther*, $CH_3O-C_3H_6-CH(COOC_2H_5)_2$, dargestellt und in Gestalt eines bei 254 bis 258° siedenden farblosen Oeles von angenehmem, obstartigem Geruch erhalten. Da dieser Ester im Gegensatz zu der entsprechenden Phenoxyverbindung unter gewöhnlichem Drucke unter nur geringer Zersetzung siedet, so dürfte sich für die Synthese des Piperidins und seiner Derivate die Verwendung dieses γ-Methoxypropylmalonesters empfehlen, vorausgesetzt, dafs sich mit den Methoxypropylverbindungen die weiteren analogen Umsetzungen vornehmen lassen. *Wt.*

J. Turner u. Co., Ltd. Queensferry, P. Schidrowitz und O. Rosenheim. Herstellung von Verbindungen des Piperidins [2]). — Die Verbindungen werden durch Einwirkung von Piperidin oder den Homologen auf Guajacol, Hydrochinon, Gerbsäure, Pyrogallol, Nitrophenolen, 1-2-4-Dinitro-α-naphtol, m-Nitrobenzoësäure, 1-3-5-Dinitrobenzoësäure erhalten. *Th.*

Carl Goldschmidt. Ueber Piperidinurat [3]). — Verfasser theilt mit, dafs das harnsaure Piperidin in Wasser bei Weitem leichter löslich ist als das Piperazinsalz. Durch Aether-Alkohol wird es als weifser, pulveriger Niederschlag gefällt. *Th.*

Cazeneuve und Moreau. Action de la pipéridine sur les

---

[1]) Chem. Soc. J. 65, 596. — [2]) Chem. Ind. 20, 557; Engl. Pat. Nr. 11061 vom Jahre 1896. — [3]) Chemikerzeit. 21, 44.

éthers carboniques des phénols; formation d'urethanes aromatiques[1]). — Während primäre aromatische Amine mit *Phenolkohlensäureestern* symmetrische Harnstoffe liefern und secundäre aromatische Amine überhaupt nicht mit jenen Estern reagiren, wird Piperidin durch sie in Piperidinphenolurethane übergeführt: $C_5H_{11}N + RO{-}CO{-}OR = C_5H_{11}N{-}COOR + ROH$. *Phenolurethan des Piperidins* bildet sich aus Phenylkohlensäure und Piperidin unter starker Selbsterwärmung und krystallisirt aus Alkohol in grofsen Tafeln, schmilzt bei 80° und destillirt ohne Zersetzung bei 300 bis 301°. Es ist unlöslich in Wasser, löslich in organischen Lösungsmitteln und wird von kochender concentrirter Kalilauge in Phenol und Piperidin gespalten. — *Guajacolurethan des Piperidins* krystallisirt schwieriger als das Phenolurethan, wird aber aus verdünntem Alkohol in grofsen Prismen erhalten, schmilzt bei 44°, siedet bei 330° und stimmt im übrigen Verhalten mit dem Phenolurethan überein. — *β-Naphtolurethan des Piperidins*, in gleicher Weise gebildet, krystallisirt aus Alkohol in Nadeln vom Schmelzp. 107°. Die Löslichkeitsverhältnisse sind dieselben, wie die der vorher beschriebenen Stoffe. — Das α-Naphtolurethan wurde bisher nur als Harz erhalten. — Durch heifse concentrirte Schwefelsäure werden die beschriebenen Urethane unter lebhafter Kohlensäureentwickelung und Bildung von Piperidinsulfat in Sulfurirungsproducte der Phenole übergeführt. *Tf.*

Das der Chemischen Fabrik auf Actien (vorm. E. Schering) in Berlin[2]) laut D. R.-P. Nr. 90245 vom 26. Mai 1895 patentirte *Verfahren zur Darstellung von Benzoyl-γ-oxypiperidin- und n-Alkylbenzoyl-γ-oxypiperidincarbonsäureestern* beruht darauf, dafs die aus Triacetonamin und analogen Derivaten des γ-Piperidons, wie Benzaldiacetonamin und Vinyldiacetonamin, erhältlichen γ-Oxypiperidincarbonsäuren esterificirt werden und in diesen Estern das Hydroxylwasserstoffatom durch den Benzolrest und eventuell auch noch das Imidwasserstoffatom durch ein Alkoholradical ersetzt werden. Handelt es sich um die Darstellung von Estern mit gleichen Alkoholradicalen in der Carbonyl- und Imidgruppe, so kann man auch in der Weise verfahren, dafs man die γ-Oxypiperidincarbonsäuren zuerst benzoylirt und die so entstehenden Benzoylverbindungen, bezw. ein Salz derselben, gleichzeitig alkylirt und esterificirt. Die so gewonnenen Verbindungen haben alkaloidartigen Charakter und sollen, namentlich

1) Compt. rend. 25, 1107—1109. — 2) Patentbl. 18, 187.

in Form von Salzen, therapeutische Verwendung finden. — In einem Zusatzpatent, D. R.-P. Nr. 92589 vom 2. Mai 1896, wird der Chemischen Fabrik auf Actien (vorm. E. Schering) in Berlin[1]) ein *Verfahren zur Darstellung von Acidyl-γ-oxypiperidin- und Acidyl-n-alkyl-γ-oxypiperidincarbonsäureestern* patentirt. Nach demselben wird in den aus Triacetonamin, Benzaldiacetonamin, Vinyldiacetonamin zu gewinnenden γ-Oxypiperidincarbonsäureestern und in deren n-Alkylderivaten das Hydroxylwasserstoffatom, statt durch die Benzoylgruppe, durch andere Säurereste der aliphatischen und aromatischen Reihe, so durch die Toluyl- (o-, m- und p-), Phenylacetyl-, Phenylchloracetyl-, Phenylbromacetyl-, Cinnamyl-, Phenylglycolyl-, Tropyl- und Acetylgruppe ersetzt. Die so zu erhaltenden neuen Verbindungen sollen ebenfalls therapeutische Verwendung finden. *Wt.*

Der Chemischen Fabrik auf Actien (vorm. E. Schering) in Berlin[2]) ist ein *Verfahren zur Darstellung von γ-Oxypiperidincarbonsäuren und n-Alkyl-γ-oxypiperidincarbonsäuren* laut D. R.-P. Nr. 91121 vom 26. Mai 1895 patentirt worden, welches darin besteht, dafs die Cyanhydrine des Triacetonamins und der diesem analogen Derivate des γ-Piperidons, wie Benzaldiacetonamin und Vinyldiacetonamin, bezw. die Cyanhydrine der n-Alkylderivate dieser Verbindungen zu den entsprechenden γ-Oxypiperidincarbonsäuren verseift werden, welche als Ausgangsproducte für therapeutisch verwerthbare Verbindungen dienen sollen. Die auf solche Weise gewonnene *Tetramethyl-γ-oxypiperidincarbonsäure* bildet ein sandiges Krystallmehl, ist in Wasser, Aether, Benzol, Ammoniak und verdünnten kohlensauren Alkalien so gut wie unlöslich, in ätzenden Alkalien und verdünnten Mineralsäuren dagegen leicht löslich und schmilzt unter Zersetzung bei 285°. Die *n-Methyltetramethyl-γ-oxypiperidincarbonsäure* wird in grofsen, glasglänzenden Krystallen erhalten, welche sich beim Erhitzen, ohne zu schmelzen, unter theilweiser Sublimation zersetzen. Ihr *salzsaures Salz* bildet ebenfalls grofse Krystalle. Die *Dimethylphenyl- und Trimethyl-γ-oxypiperidincarbonsäure* zeigen ähnliche Eigenschaften. Die *n-Methyltrimethyl-γ-oxypiperidincarbonsäure* ähnelt ebenfalls in ihrem Verhalten der n-Methyltetramethyl-γ-oxypiperidincarbonsäure. *Wt.*

Nach dem der Chemischen Fabrik auf Actien (vorm. E. Schering) in Berlin[3]) durch D. R.-P. Nr. 92588 vom 6. März 1896 patentirten *Verfahren zur Darstellung acidylirter γ-Oxy-*

[1]) Patentbl. 18, 411. — [2]) Daselbst, S. 187. — [3]) Daselbst, S. 411.

piperidin- und acidylirter n-Alkyl-γ-oxypiperidincarbonsäuren wird in den vom Triacetonamin und den analog constituirten Derivaten des γ-Piperidins, wie z. B. vom Benzaldiacetonamin und Vinyldiacetonamin sich ableitenden γ-Oxypiperidincarbonsäuren und ihren n-Alkylderivaten das Hydroxylwasserstoffatom durch Säureradicale [Benzoyl-, Toluyl- (o-, m- und p-), Phenylacetyl-, Phenylchloracetyl-, Cinnamyl-] ersetzt. Die so gewonnenen acidylirten γ-Oxypiperidincarbonsäuren sind in Wasser meist schwer, die entsprechenden n-Alkylderivate meist in Wasser leicht löslich. Beim Kochen mit Aetzalkalien findet Spaltung in die freie γ-Oxypiperidincarbonsäure, bezw. deren n-Alkylderivat und diejenige Säure statt, deren Radical eingeführt wurde. Die neuen Säuren sollen als Ausgangsproducte zur Darstellung von alkaloidartig wirkenden Körpern dienen. *Wt.*

Das der Chemischen Fabrik auf Actien (vorm. E. Schering) in Berlin[1]) laut D. R.-P. Nr. 91081 vom 23. Mai 1896 patentirte *Verfahren zur Darstellung von Imidoäthern der Cyanhydrine des Triacetonamins und analoger Derivate des γ-Piperidins* besteht darin, dafs Alkohole an die Cyanhydrine des Triacetonamins und analog constituirter Derivate des γ-Piperidons angelagert werden unter Bildung der entsprechenden Imidoäther. Der auf diese Weise dargestellte *Imidomethyläther des Triacetonamincyanhydrins* bildet feine, bei 160° schmelzende Nädelchen. Der *Amidoäthyläther des Triacetonamincyanhydrins* schmilzt bei ca. 159°. Diese Imidoäther sollen therapeutische Verwendung finden. *Wt.*

Der Chemischen Fabrik auf Actien (vorm. E. Schering) in Berlin[2]) ist laut D. R.-P. Nr. 91122 vom 26. Mai 1895 ein *Verfahren zur Darstellung von Cyanhydrinen von γ-Piperidonen und n-Alkyl-γ-piperidonen* patentirt worden, welches darauf fufst, dafs Blausäure an dem Triacetonamin analog zusammengesetzte Derivate des γ-Piperidons, wie Benzaldiacetonamin und Vinyldiacetonamin, bezw. an die n-Alkylderivate dieser angelagert wird, was durch Behandlung dieser Verbindungen mit Cyankalium und Salzsäure in der Kälte erreicht wird. Das auf diese Weise gewonnene *Triacetonamincyanhydrin* krystallisirt aus Alkohol in pyramidenförmigen, bei 136° unter Gasentwickelung schmelzenden Krystallen. Das *Benzaldiacetonamincyanhydrin* schmilzt bei 123 bis 124° und das *Vinyldiacetonamincyanhydrin* bei 132°. Das *n-Methyltriaceton-* und das *n-Methylvinyldiacetonamincyanhydrin* haben keine constanten Schmelzpunkte. Diese Cyanhydrine, bezw.

---

[1]) Patentbl. **18**, 187. — [2]) Daselbst.

deren Lösungen, sollen als Ausgangsproducte für pharmaceutische Präparate verwendet werden. *Wt.*

J. Thiemich. Ueber Piperonylpicolin[1]). — Durch Erhitzen von reinem α-Picolin mit Piperonal und etwas Chlorzink im Rohre auf 190 bis 200°, entsprechender Reinigung des Productes unter gleichzeitiger Behandlung mit Salzsäure wurde das *Chlorhydrat des Piperonylpicolins* in hochgelben Blättchen erhalten, welche beim langsamen Erhitzen verkohlten, beim raschen Erhitzen in einem auf 250° vorgewärmten Apparat bei 260 bis 261° sich bräunten und bei 265 bis 267° unter Aufschäumen schmolzen. Die mittelst Natronlauge abgeschiedene *freie Base* konnte aus Aether und Alkohol in schönen glänzenden Kryställchen erhalten werden, welche eine ganz schwache blaue Fluorescenz zeigten. Die Base schmolz bei 109° und bläute Lackmus nicht. Das *Nitrat* und das *Sulfat* sind gelbe, schwer lösliche Salze; das *Pikrat* krystallisirt aus Wasser in langen, dunkelgelben, feinen Nadeln, welche beim raschen Erhitzen bei 214° sintern und bei 217° unter Schwärzung schmelzen. Das *Platindoppelsalz* krystallisirt in gelbrothen, bei 199 bis 200° unter Zersetzung schmelzenden Schüppchen; das braune *Golddoppelsalz* ist sehr zersetzlich, während das *Quecksilberdoppelsalz* in feinen, gelben, am Lichte rasch verblassenden Nädelchen krystallisirt und bei 239 bis 240° unter Schwärzung schmilzt. Wird die Base in Schwefelkohlenstofflösung mit Brom behandelt, so entsteht das *Piperonylpicolindibromid*, welches ein weifses, leicht zersetzliches Pulver bildet. Reducirt man die Base mit Natrium und Amylalkohol und behandelt mit Salzsäure, so erhält man das in seideglänzenden Nadeln krystallisirende, bei 177° schmelzende *Chlorhydrat des Piperonylpipecolins*, $C_{14}H_{20}NO_2Cl$, welches, mit Pottasche behandelt, die *freie Base* liefert. Letztere reinigt man durch Destillation im Vacuum; sie bildet ein farbloses, dickflüssiges Oel, welches sich an der Luft bräunt und unter 100 mm Quecksilberdruck bei 180 bis 182° siedet. Die Base ist fast geruchlos und bläut Lackmus sehr stark; sie liefert ein krystallisirtes, bei 178° schmelzendes *Pikrat*, ein gelbes, krystallinisches, bei 189° unter Zersetzung schmelzendes *Platindoppelsalz* und ein ölig ausfallendes, allmählich erstarrendes *Quecksilberdoppelsalz*. Goldlösung wird durch die Base sofort reducirt. *Sd.*

C. Harries[2]) veröffentlichte *stereochemische Untersuchungen in der Piperidinreihe*. Er erhielt *Vinyldiacetonaminoxim*, $C_8H_{16}N_2O$, durch Behandeln von Vinyldiacetonamin (100 g) mit einer Lösung

[1]) Ber. 30, 1578—1582. — [2]) Ann. Chem. 294, 336.

von Hydroxylaminchlorhydrat (50 g) in Wasser (150 g), Ausfällen des Oxims mit der berechneten Menge Kalihydrat (40,2 g) in wässeriger Lösung (150 ccm) und Umkrystallisiren aus absolutem Alkohol. Das Vinyldiacetonaminoxim krystallisirt daraus in über centimetergrofsen, regelmäfsigen, vierseitigen Tafeln, die sich von den Ecken nach der Mitte zu einsenken. Es schmilzt bei 150 bis 151° (uncorr.) und ist in Wasser in der Kälte wenig, in der Siedehitze ziemlich leicht löslich. Es besitzt zugleich basische und saure Eigenschaften und wird deshalb von verdünnten Säuren und Alkalien leicht gelöst; starke Alkalien scheiden es aus diesen Lösungen in öliger Form wieder ab. Das *zweifach salzsaure Salz*, $C_8H_{16}N_2O . 2HCl$, durch Versetzen der mit Salzsäuregas gesättigten alkoholischen Lösung des Oxims mit absolutem Aether gewonnen, bildet schöne, weifse, sehr hygroskopische Prismen. Bei 120° verliert es 1 Mol. Salzsäure und geht dabei in das *einfach salzsaure Salz*, $C_8H_{16}N_2O . HCl$, über, welches dicke, blätterige Gebilde darstellt. Bei der Reduction des Vinyldiacetonaminoxims (100 g) in einer Lösung von Alkohol (400 ccm) und Wasser (100 g) mit Zinkstaub (500 g) und einer kalt gesättigten alkoholischen Salzsäurelösung (1000 ccm) bei einer 5° nicht übersteigenden Temperatur erhält man ein Gemisch von α- und β-p-Aminotrimethylpiperidin, welche mittelst ihrer Chlorhydrate getrennt werden, indem das Chlorhydrat des β-p-Aminotrimethylpiperidins in einem Gemisch von Alkohol und Aether unlöslich ist, während das Chlorhydrat des α-p-Aminotrimethylpiperidins darin gelöst bleibt. Das schon früher[1]) beschriebene *α-p-Aminotrimethylpiperidin*, $C_8H_{18}N_2$, bildet im völlig reinen Zustande eine unter 7 bis 8 mm Druck bei 60 bis 61° siedende, wasserhelle, schwach piperidinartig riechende Flüssigkeit von stark alkalischer Reaction, welche beim Abkühlen zu grofsen, schönen, schiefen, bei 25 bis 26° schmelzenden Würfeln erstarrt. Mit Wasser, Alkohol, Aether, Benzol ist es im wasserfreien Zustande in jedem Verhältnifs mischbar. Beim 20stündigen Kochen mit Natriumamylat, ebenso wie auch beim längeren Erhitzen mit concentrirter Salzsäure im geschlossenen Rohre bis auf 200° bleibt es unverändert, ist also stabil. Das *Jodhydrat*, $C_8H_{18}N_2 . 2HJ$, krystallisirt in schönen, grofsen, büschelförmig angeordneten, weifsen, in Wasser leicht löslichen Prismen. Das *Bromhydrat*, $C_8H_{18}N_2 . 2HBr$, ist stets etwas wasserhaltig. Das *Aurochlorat*, $C_8H_{18}N_2 . 2HCl . AuCl_3$, krystallisirt in sehr regelmäfsig ausgebildeten, schräg abgeschnittenen, in Wasser und

[1]) JB. f. 1896, S. 1752.

Alkohol schwer löslichen Säulen. Das durch Einleiten von Salzsäuregas in die alkoholische Lösung der Base und Versetzen dieser Lösung mit Aether gewonnene *Chlorhydrat* bildet dicke, nicht zerfliefsliche, in absolutem Alkohol schwer lösliche Prismen. Beim Behandeln des α-p-Aminotrimethylpiperidins mit Essigsäureanhydrid erhält man das *essigsaure Salz der Monoacetylverbindung*, $C_{12}H_{24}N_2O_3$, in schönen, regelmäfsigen, rechteckigen, bei 206 bis 207° schmelzenden Tafeln. Beim Behandeln desselben mit Alkali scheidet sich das *α-p-Monoacetylaminotrimethylpiperidin*, $C_{10}H_{20}N_2O$, ab, welches aus Benzol in grofsen, schiefen Prismen krystallisirt, bei 108 bis 109° schmilzt und unter ca. 11 mm Druck bei 154° siedet. Diese Acetylbase besitzt stark basische Eigenschaften und bildet mit den Mineralsäuren Salze. Das *Chloroaurat* krystallisirt in büschelförmigen Nadeln und schmilzt unter Zersetzung bei 235°. Bei der Einwirkung von salpetriger Säure auf das α-p-Aminotrimethylpiperidin erhält man ein gegen 123° schmelzendes, in charakteristischen, sechsseitigen, glänzenden Prismen krystallisirendes Vinyldiacetonalkamin, welches aber keine einheitliche Verbindung ist, sondern ein Gemisch des bei 137 bis 138° schmelzenden α- und des bei 160 bis 161° schmelzenden β-Vinyldiacetonalkamins darstellt. Das beim Behandeln einer absolut ätherischen Lösung von α-p-Aminotrimethylpiperidin mit einer ebenfalls ätherischen Schwefelkohlenstofflösung sich bildende *α-Thiocarbaminat*, $C_9H_{18}N_2S_2$, ist sehr hygroskopisch, schmilzt unter Zersetzung bei 144 bis 145°, ist in Wasser äufserst leicht löslich und giebt in dieser Lösung mit Sublimat einen hell orangefarbigen Niederschlag, welcher beim Kochen nicht unter Abscheidung von Schwefelquecksilber schwarz, sondern allmählich weifs wird. Dagegen tritt sofort die Bildung von Schwefelquecksilber ein, wenn man zu einer mit Wasser aufgekochten Lösung des Thiocarbaminats heifse Quecksilberchloridlösung zugiebt. Beim Kochen in wässeriger Lösung verwandelt sich nämlich das α-Thiocarbaminat in das schon früher (l. c.) beschriebene *β-Thiocarbaminat*, $C_9H_{18}N_2S_2$, welches auch beim Behandeln der heifsen alkoholischen Lösung des α-p-Aminotrimethylpiperidins mit Schwefelkohlenstoff entsteht. Das β-Thiocarbaminat ist unlöslich in Alkohol, dagegen löslich in 20 Thln. heifsen Wassers. Es krystallisirt in beiderseitig schief abgeschnittenen, glänzenden, unter Zersetzung bei 187 bis 188° schmelzenden Prismen. Seine wässerige Lösung giebt mit Quecksilberchlorid einen röthlich orangefarbenen Niederschlag, welcher beim Kochen unter Abscheidung von Schwefelquecksilber schwarz wird. Wird das α-

oder β-Thiocarbaminat (2 g) in heifsem Wasser (50 ccm) gelöst und diese Lösung mit einer ebenfalls wässerigen (50 ccm) Lösung von Quecksilberchlorid (2,46 g) versetzt, so erhält man das salzsaure Salz des *α-p-Aminotrimethylpiperidinoesothioharnstoffs*, $C_9H_{16}N_2S.HCl$, in büschelförmig zusammenstehenden, bei ungefähr 254 bis 255° unter Zersetzung schmelzenden Nadeln. Natronlauge scheidet daraus den *α-p-Aminotrimethylpiperidinoesothioharnstoff*, $C_9H_{16}N_2S$, ab, welcher aus Petroläther entweder in zolllangen, milchigweifsen, strahligen Gebilden oder in dicken, glasartigen Prismen krystallisirt, bei 77 bis 78° schmilzt, einen intensiv bitteren, aber nicht brennenden Geschmack besitzt und in den gebräuchlichen Lösungsmitteln mit Ausnahme von Wasser sehr leicht löslich ist. Der Esothioharnstoff hat die Eigenschaften einer Base, das *salzsaure Salz* bildet kleine, bei 254 bis 255° schmelzende Prismen, wie schon oben erwähnt, das *Chloraurat* schöne gelbe, schräg abgeschnittene, in Wasser unlösliche, unter Zersetzung bei 108 bis 109° schmelzende Säulen. Bei der Einwirkung des Sublimats auf die Thiocarbaminate in der Siedehitze bilden sich neben dem Esothioharnstoff noch verschiedene andere schwefelhaltige Körper, welche sich von diesem durch ihre vollständige Unlöslichkeit in Aether und Petroläther unterscheiden. Einer dieser Körper wurde aus Alkohol in schiefen, bei 153 bis 154° schmelzenden Prismen krystallisirt erhalten und erwies sich als in Aether, Petroläther und Wasser unlöslich, in Benzol schwer löslich. Das bei der Reduction des Vinyldiacetonaminoxims mit Zinkstaub und Salzsäure in der Wärme sich bildende *β-p-Aminotrimethylpiperidin*, $C_8H_{18}N_2$, ist eine farblose, unter 22 mm Druck bis 82 bis 84° siedende Flüssigkeit, welche selbst bei —17° noch nicht erstarrt. Dagegen krystallisirt das unter 22 mm Druck bei 91 bis 92° siedende *Hydrat* in grofsen, schönen durchsichtigen Tafeln, welche unterhalb 20° schmelzen. Das β-p-Aminotrimethylpiperidin besitzt stärkere alkalische Reaction und stechenderen Geruch wie die α-Verbindung. Das *Bromhydrat*, $C_8H_{18}N_2.2HBr$, stellt weifse, eisblumenartige Gebilde dar. Das *Chlorhydrat*, $C_8H_{18}N_2.2HCl$, löst sich in ungefähr 2 Thln. Wasser von 24° und in 50 Thln. siedendem absolutem Alkohol. Das *Chloroaurat* ist demjenigen der α-Verbindung täuschend ähnlich. Das *Platinat* krystallisirt in Blättern, während das *Platinat des α-Aminopiperidins* feine, büschelförmig zusammenstehende, lange Nadeln bildet. Das *Pikrat* krystallisirt aus der alkoholischen Lösung in gut ausgebildeten, rhombischen Prismen. Das beim Behandeln des β-Aminopiperidins mit Essigsäureanhydrid entstehende *essigsaure*

Salz der Acetylverbindung, $C_{12}H_{24}N_2O_3$, erstarrt beim Versetzen der alkoholischen Lösung mit absolutem Aether in feinen, zerschlissenen, bei 130 bis 132° unter Zersetzung schmelzenden, in Wasser sehr leicht löslichen, sehr hygroskopischen Tafeln. Das aus dem essigsauren Salz abgeschiedene *β-Acetaminotrimethylpiperidin*, $C_{10}H_{20}N_2O$, bildet grofse Krystalle, ist in allen Lösungsmitteln, aufser Ligroin, Petroläther und Benzol, leicht löslich und schmilzt bei 85 bis 86°. Durch salpetrige Säure wird das β-p-Aminotrimethylpiperidin in das *β-Vinyldiacetonalkamin*, $C_8H_{17}NO$, übergeführt, welches aus siedendem Benzol in langen, weifsen, schräg abgeschnittenen, sternförmig zusammensitzenden, bei 160 bis 161° schmelzenden Prismen krystallisirt und mit der durch directe Reduction des Vinyldiacetonamins erhaltenen Verbindung identisch ist. Aus Toluol oder Xylol krystallisirt es in schönen, seideartig glänzenden, langen, zerschlissenen, in Wasser und Aether sehr schwer löslichen Prismen und siedet unter 758 mm Druck bei 204 bis 205°. Das *Chloroaurat* bildet schöne, gelbe Tafeln, das *Platinat* büschelförmige, in Wasser leicht lösliche Nadeln. Das auf gleiche Weise, wie bei der α-Verbindung, durch Einwirkung von Schwefelkohlenstoff auf das β-p-Aminotrimethylpiperidin dargestellte *Thiocarbaminat des β-Aminopiperidins* ist ein weifser, pulveriger Körper, der zunächst unter Zersetzung bei 183 bis 184° schmilzt. Derselbe ist aber in Wasser nicht so leicht löslich, wie das entsprechende α-Thiocarbaminat des α-Aminopiperidins. 1 g der Verbindung löst sich in ca. 8 Thln. siedenden Wassers und sie krystallisirt aus dieser Lösung in kleinen, sechsseitigen, regelmäfsigen Prismen, welche jetzt den Schmelzp. 197 bis 198° zeigen. Trotz der Steigerung des Schmelzpunktes scheint Umlagerung durch die Behandlung mit heifsem Wasser nicht erfolgt zu sein, denn eine wässerige Lösung dieses Thiocarbaminats giebt mit Quecksilberchlorid einen hell orangefarbigen Niederschlag, der beim Kochen weifs wird und kein Schwefelquecksilber abscheidet. Nach halbstündigem Kochen des bei 197 bis 198° schmelzenden Thiocarbaminats mit Wasser krystallisirt beim Abkühlen der Lösung ein anderer gelber Körper von sehr hohem Schmelzpunkt aus, welcher aber nicht mit dem Thiocarbaminat isomer ist, da sein Schwefelgehalt bedeutend höher ist. Bei der in völlig gleicher Weise, wie in der α-Reihe, ausgeführten Zerlegung des thiocarbaminsauren β-p-Aminotrimethylpiperidins durch Kochen mit Quecksilberchlorid wurde nur eine geringe Menge eines Oeles gewonnen, welches beim Verreiben mit Aether zu einer weifsen, krystallinischen Masse erstarrt.

die von Ligroin, Benzol, Petroläther und Aether nicht, von Wasser aber leicht aufgenommen wird. Der Schmelzpunkt liegt zwischen 118 und 127°. Augenscheinlich enthält diese Substanz ein Gemisch von verschiedenen Körpern. Das nach den Angaben von E. Fischer[1]) durch Reduction des Vinyldiacetonamins mittelst Natriumamalgams gewonnene *α-Vinyldiacetonalkamin*, $C_8H_{17}NO$, krystallisirt aus siedendem Benzol in schönen, regelmäfsigen, bei 137 bis 138° schmelzenden Würfeln, siedet unter 758 mm Druck bei 209 bis 211° und wird auch beim Kochen des zunächst bei der Reduction entstehenden, oben erwähnten, bei 121 bis 123° schmelzenden Vinylacetonalkamins, sowie auch des bei 160 bis 161° schmelzenden *β*-Vinylacetonalkamins mit Natriumamylat erhalten. Das *Chlorhydrat* krystallisirt in schönen, kreuzartig über einander liegenden, keinen Schmelzpunkt besitzenden Prismen, das *Chloroplatinat* und *Chloroaurat* in grofsen, gelben, rechteckigen Tafeln. Die Umlagerung des *β*-Vinyldiacetonalkamins vom Schmelzp. 160 bis 161° in das *α*-Vinyldiacetonalkamin vom Schmelzp. 137 bis 138° wird nach dem Vorgang von Willstaetter[2]) durch 20- bis 30stündiges Kochen der *β*-Base oder auch der bei 121 bis 123° schmelzenden Rohbase (5 g) mit einer Lösung von Natrium (10 g) in Amylalkohol (40 g) am Rückflufskühler erreicht. Schliefslich weist Verfasser noch darauf hin, dafs das *n-Methylmandelsäurealkaloid des labilen, bei 160 bis 161° schmelzenden β-Vinyldiacetonalkamins* in seinen Eigenschaften ganz dem Homatropin entspricht, während die gleiche Verbindung vom stabilen, bei 137 bis 138° schmelzenden *α*-Vinyldiacetonalkamin ähnliche Wirkung wie das Mandelsäurealkaloid des *ψ*-Tropins besitzt. *Wt.*

A. Ladenburg[3]). Ueber Racemie und Wärmetönungen beim Vermischen von Flüssigkeiten. [Zweite Mittheilung[4]).] — Auf Grund der Beobachtung, dafs beim Vermischen von *d*- und *l-Coniin* eine Temperaturerniedrigung eintritt, hat Ladenburg das *inactive Coniin* für eine racemische Verbindung gehalten; es wurde nun der Einwand gemacht, dafs diese Folgerung nur richtig wäre, wenn das Coniin beim Vermischen mit einer Flüssigkeit vom gleichen specifischen Gewichte keine oder doch nur eine positive Wärmetönung liefere. Beim Vermischen von d-Coniin mit einer Mischung von Alkohol und Chlorkohlenstoff, welche nahezu das specifische Gewicht des Coniins hatte, stieg die Temperatur um 7°, beim Vermischen von Coniin mit einem Gemisch von Anilin

[1]) JB. f. 1883, S. 650 ff.; f. 1884, S. 611 ff. — [2]) Ber. 29, 936. — [3]) Ber. 30, 485—486. — [4]) Vgl. Ber. 28, 1991.

und Amyläther stieg die Temperatur um 2,5°, beim Vermischen mit einem Gemenge von Piperidin und Diisobutylamin um 0,196°. Demnach hält Ladenburg an der racemischen Natur des inactiven Coniins fest. *Ld.*

M. Mugdan[1]) wies in einer Untersuchung über das *Dimethylconiin* nach, dafs dasselbe als ein Gemenge der Basen: I. $N(CH_3)_2CH(C_3H_7)CH_2CH_2CH=CH_2$ und II. $N(CH_3)_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH=CHC_2H_5$ zu betrachten ist, wobei der Ort der Doppelbindung in der Formel II. nicht ganz sicher ist. Die Base I. liefert mit Halogenwasserstoff eine Pyrrolidinbase, nach Analogie mit Merling's[2]) Basen, die Base II. dagegen ein Piperidinderivat. Die Spaltung des Dimethylconiumhydroxyds verläuft nicht nur auf eine Weise, sondern nach den drei möglichen Richtungen, nämlich Aufspaltung: 1. (untergeordnet) in Methylconiin und Methylalkohol, 2. zwischen Stickstoff und α-Kohlenstoff und 3. zwischen Stickstoff und α_1-Kohlenstoff auf der anderen Ringseite, in letzteren Fällen unter Bildung einer Aethylenbindung. Er zeigte, dafs das Pentamethenylamin und besonders das daraus gewonnene tertiäre Dimethylpentamethenylamin nicht die Eigenschaft des Dimethylconiins besitzt, Jod und Halogenwasserstoff im Kohlenstoffkern zu addiren, und dafs dasselbe sich auch sonst noch als charakteristisch verschieden vom Dimethylconiin und dessen niedrigeren Homologen erweist, die andererseits in ihren Eigenschaften so auffallend unter einander übereinstimmen, dafs man ihnen bestimmt eine übereinstimmende und von der des Pentamethenylamins verschiedene Constitution zuschreiben mufs. Das nach Angaben von Wislicenus[3]) aus Adipinketon gewonnene Pentamethenylamin (1 Mol.) wurde mit methylalkoholischem Kali (2 Mol.) und darauf unter Abkühlung mit Jodmethyl (4 Mol.) versetzt. Das Reactionsproduct wurde nach mehrstündigem Stehen zur Trockne gebracht und mit Chloroform extrahirt. Aus der Chloroformlösung schied sich ein mit Natronlauge nicht zersetzliches, aus Wasser in schönen Prismen krystallisirendes, bei etwa 260° unter Zersetzung schmelzendes Ammoniumjodid aus, welches durch Chlorsilber in das eine zerfliefsliche Masse darstellende Ammoniumchlorid umgewandelt wurde. Dieses zersetzt sich beim Erhitzen auf etwa 330° unter Bildung einer farblosen, stark ammoniakalisch riechenden, bei 133,5 bis 135° (corr.) siedenden Base. Diese

[1]) Ann. Chem. 298, 131. — [2]) JB. f. 1891, S. 857 f.; Ann. Chem. 278, 1; siehe auch Ladenburg und Brzostovicz, Ann. Chem. 279, 344. — [3]) JB. f. 1893, S. 653.

Base, das *Dimethylpentamethenylamin*, ist zum Unterschiede vom Pentamethenylamin, welches mit Wasser in jedem Verhältnisse mischbar ist, in Wasser wenig löslich. Das salzsaure Salz krystallisirt aus Aceton in farblosen, sehr hygroskopischen Blättchen, während das salzsaure Pentamethenylamin nicht hygroskopisch ist. Die alkoholischen Lösungen sowohl des Pentamethenylamins als auch des Dimethylpentamethenylamins werden durch alkoholische Jodlösung sofort gefärbt, während Dimethylconiin auf alkoholische Jodlösung sofort entfärbend wirkt. Während das salzsaure Pentamethenylamin weder in der Kälte noch beim Erhitzen Salzsäure absorbirt, absorbirt das salzsaure Dimethylpentamethenylamin eigenthümlicher Weise Salzsäure bei gewöhnlicher Temperatur. Es wurde aber nachgewiesen, dafs hierbei keine Anlagerung von Chlorwasserstoff an den Kohlenstoffkern stattfindet. Das Goldsalz des Dimethylpentamethenylamins, welches sich beim Kochen der Lösung nicht zersetzt, unterscheidet sich auch charakteristisch von den leicht zerfliefslichen Goldsalzen des Dimethylpiperidins, -pipecolins und -coniins. Im Weiteren wies Verfasser darauf hin, dafs das Dimethylconiin stets erhebliche Mengen Methylconiin beigemengt enthält und fand, dafs die bei der Einwirkung von trockenem Jodwasserstoffsäuregas auf Dimethylconiin entstehende Hydrojodbase beim Behandeln mit Alkali zwei Ammoniumjodide liefert, welche sich durch fractionirte Krystallisation trennen lassen. Diese beiden Ammoniumjodide sind offenbar verschieden von dem bei 187° schmelzenden Dimethylconiumjodid, mit diesem isomer und weder in dieses, noch in ein anderes zu verwandeln. Das in nur geringerer Menge entstandene, in kurzen Prismen krystallisirende Ammoniumjodid schmilzt bei 220° und zeigt in 10 proc. Lösung einen optischen Drehungswinkel von + 5,2°. Das zweite hier entstandene, in büschelförmigen, starken Nadeln krystallisirende Ammoniumjodid schmilzt bei 150 bis 151° und zeigt in 10 proc. Lösung einen optischen Drehungswinkel von 0,36°. Es ähnelt in seinen Derivaten sehr dem Dimethylconiumjodid. Die Platinsalze der von beiden derivirenden Chloride ähneln einander zum Verwechseln in Habitus und Löslichkeitsverhältnissen. Sie schwärzen sich beide gegen 225° und schmelzen bei 237 bis 239°. Das Goldsalz des bei 151° schmelzenden Ammoniumjodids schmilzt bei 117 bis 119°, das des Dimethylconiumchlorids bei 136°. Das Chlorid liefert bei der trockenen Destillation eine bei 173,5 bis 177° (corr.) siedende und dem Methylconiin ähnlich riechende Base; auch ihr salzsaures Salz, Platin- und Goldsalz, sowie das Pikrat, sind den entsprechenden

Salzen des Methylconiins ganz ähnlich. Die bei der Einwirkung von Jodwasserstoffsäuregas auf Dimethylconiin entstehende Hydrojodbase geht bei der Reduction mit Zinkstaub in Eisessiglösung in *Dihydrodimethylconiin*, $C_{10}H_{19}N$, über, welches bei 184 bis 186° siedet, und weder Jod noch Halogenwasserstoff addirt. Es entfärbt in neutraler Lösung nur langsam Kaliumpermanganat, während Dimethylconiin auf dasselbe fast momentan einwirkt, und sein Goldsalz ist im Gegensatz zu dem des Dimethylconiins beständig. Es krystallisirt aus Wasser in langen Blättchen. Das Dihydrodimethylconiin addirt in methylalkoholischer Lösung energisch Jodmethyl, wobei zwei verschiedene Jodide entstehen. Das eine, welches nicht völlig rein erhalten werden konnte, schmilzt bei 190°. Das zweite schmilzt bei 139 bis 141° und erwies sich als identisch mit *Trimethyloctylammoniumjodid*, welches zum Vergleiche synthetisch aus n-Octylalkohol resp. Octyljodid durch Behandeln mit Phtalimidkalium, Abspaltung des Octylamins und erschöpfender Methylirung mit Jodmethyl dargestellt wurde. Der n-Octylalkohol vom Siedep. 188 bis 192° gab das bei 215 bis 220° siedende Octyljodid, dieses das bei 48 bis 49° schmelzende und unter 20 mm Druck bei ca. 216° siedende Octylphtalimid, dieses das unter 745 mm Druck bei 175 bis 177° (corr.) siedende Octylamin und dieses das Trimethyloctylammoniumjodid vom Schmelzp. 139 bis 141°. Auch die Platinsalze der Chloride der beiden hier identisch gefundenen Verbindungen beginnen beide bei 230° sich zu zersetzen und schmelzen bei etwa 240°. Das Goldsalz des Octylderivats schmilzt bei 91 bis 93°. *Wt.*

J. Darnell Granger[1]) berichtete über die *Spaltung des synthetischen β-Propylpiperidins in seine activen Componenten.* Das schon früher von ihm [2]) aus dem β-Propylchloramylamin gewonnene *β-Propylpiperidin*, $C_8H_{17}N$, stellt eine unter 758 mm Druck bei 174° siedende, farblose, wasserhelle, an der Luft sich bräunende, in Berührung mit Salzsäuredämpfen ebenso stark wie Ammoniak rauchende Flüssigkeit vom spec. Gew. 0,8475 (bezogen auf Wasser von 4°) und von coniinähnlichem, aber nicht so starkem und mehr senfölartigem Geruch dar. Nach Untersuchungen von Ehrlich ist es nicht so toxisch wie Coniin, 12 ccm aber einer 2 proc. Lösung seines salzsauren Salzes tödteten ein Kaninchen von 1600 g in circa dreiviertel Stunden. Das *salzsaure p-Propylpiperidin*, $C_8H_{17}N.HCl$, krystallisirt aus Wasser in langen, farblosen, bei 127 bis 129° schmelzenden, in Alkohol und Wasser

[1]) Ber. 30, 1060—1065. — [2]) Ber. 28, 1197.

sehr leicht, in Aether nicht löslichen Prismen oder Nadeln. Das *Chloroaurat*, $C_8H_{17}N.HCl.AuCl_3$, krystallisirt ebenfalls aus Wasser in langen, dünnen, citronengelben, zwischen 95 und 98° schmelzenden, in heifsem Wasser ziemlich, in kaltem Wasser weniger löslichen Nadeln. Der durch Behandeln von β-Propylpiperidin mit Phenylsenföl gewonnene *Phenyl-β-propylpiperidinthioharnstoff*, $C_8H_{16}N-CSNHC_6H_5$, bildet sternförmig vereinte, bei 90,5° schmelzende Nadeln. Die Spaltung des β-Propylpiperidins in seine beiden optisch activen Componenten wurde nach der von Marckwald[1]) zur Spaltung des inactiven α-Pipecolins angewendeten Methode vorgenommen. Zu dem Ende wurde das β-Propylpiperidin (10,8 g) in einer Lösung von d-Weinsäure in wenig Wasser gelöst und diese Lösung auf dem Wasserbade bis zur Syrupsconsistenz eingeengt. Die sich hierbei ausscheidenden Krystalle erwiesen sich als das bei 161° schmelzende, mit 1 Mol. Krystallwasser krystallisirende *saure d-weinsaure l-β-Propylpiperidin*, $C_{12}H_{23}NO_6.H_2O$, aus welchem mittelst Kalilauge das *l-β-Propylpiperidin* frei gemacht wurde. Dasselbe erwies sich als optisch linksdrehend und zwar beträgt der Drehungswinkel bei 16° $[\alpha_D] = 5^0\ 44'$. Das *l-β-Propylpiperidinchlorhydrat* bildet Nadeln vom Schmelzp. 147°. Zur Darstellung des sauren l-weinsauren d-β-Propylpiperidins wurden die in der Mutterlauge von der Darstellung des sauren d-weinsauren l-β-Propylpiperidins enthaltenen Basen mit Aetzkali in Freiheit gesetzt, in einer wässerigen Lösung von l-Weinsäure gelöst und diese Lösung auf dem Wasserbade eingeengt. Das auf solche Weise gewonnene *saure l-weinsaure d-β-Propylpiperidin*, $C_{12}H_{23}NO_6.H_2O$, enthält auch 1 Mol. Krystallwasser und schmilzt scharf bei 158°. Das hieraus dargestellte *d-β-Propylpiperidin* erwies sich als optisch rechtsdrehend und zwar beträgt der Drehungswinkel bei 16° $[\alpha]_D = 5^0\ 55'$. Da das specifische Gewicht der l-Base $d\frac{19^0}{4^0} = 0,8517$ gefunden wurde, so ist das specifische Drehungsvermögen des β-Propylpiperidins bei 16° $[\alpha]_D = 6^0\ 39'$. Das aus dem freien d-β-Propylpiperidin dargestellte *d-β-Propylpiperidinchlorhydrat* schmilzt bei 147°. Also haben die salzsauren Salze der beiden Isomeren genau denselben Schmelzpunkt. Beide sind in Wasser und Alkohol sehr leicht löslich, krystallisiren sehr gut aus Aceton und färben sich nicht an der Luft. Schliefslich wies Verfasser noch darauf hin, dafs aus der d-Weinsäurelösung eines inactiven α- und eines inactiven β-Alkylpiperidins sich zuerst das Salz der d-α-Alkylbase und das Bitartrat der l-β-Alkyl-

[1]) JB. f. 1896, S. 1765.

base ausscheidet, oder in anderen Worten, dafs das d-α-Alkylpiperidin-d-bitartrat und das l-β-Alkylpiperidin-d-bitartrat in Wasser weniger löslich sind, als das l-α-Alkylpiperidin-d-bitartrat und das d-β-Alkylpiperidin-d-bitartrat. *Wt.*

Clare de Brereton Evans[1]) beschrieb *enantiomorphe Formen bei dem Aethylpropylpiperidoniumjodid.* Er stellte das *Aethylpropylpiperidoniumjodid* einmal aus dem Aethylpiperidin dar. Dasselbe wurde durch das in gelben, bei 157,5° schmelzenden Nadeln krystallisirende *Pikrat* gereinigt, aus diesem durch concentrirte Kalilauge ($KOH:H_2O = 1:5$) das Aethylpiperidin vom Siedep. 128° abgeschieden, und dieses durch Behandeln mit Propyljodid in das Aethylpropylpiperidoniumjodid übergeführt. Dann wurde aus dem mittelst des bei 108° schmelzenden Pikrates gereinigten Propylpiperidin durch Behandeln mit Aethyljodid ebenfalls Aethylpropylpiperidoniumjodid gewonnen und dieses mit dem obigen völlig identisch gefunden. Das *Aethylpropylpiperidoniumjodid* krystallisirt in ziemlich grofsen, dreieckigen, farblosen, bei 276,5° schmelzenden, in Aceton, Essigäther, Chloroform löslichen, in Aether unlöslichen Tafeln. Die Untersuchung der auf beiden Wegen dargestellten Krystalle ergab aber, dafs sie nicht homogen waren, sondern stets aus einem Gemenge rechter und linker Krystalle bestanden. Die Krystalle des Aethylpropylpiperidoniumjodids zeigen alle für die nicht über einander legbare Hemiëdrie charakteristischen Merkmale. Die aus kalter, alkoholischer Lösung sich abscheidenden dreieckigen Tafeln gehören dem hemimorphen, monosymmetrischen System an, sie besitzen keine Symmetrieebene. Das Axenverhältnifs ist $a:b:c = 0{,}639:1:0{,}544$. Das Pinakoid $a\{100\}$ ist immer vorherrschend, das Doma $m\{110\}$ ist relativ klein. Von der Pyramide $o\{111\}$ finden sich stets an einem Krystalle nur die Hälfte der Flächen, die complementären Flächen finden sich bei dem anderen Krystalle entwickelt. Die optische Axenebene steht senkrecht zu der fehlenden Symmetrieebene. Die Doppelbrechung ist positiv, aber schwach. Gemessene Winkel sind: $a:o = (100):(\bar{1}11) = 112^\circ\,1^1/_2'$; $a:o = (100):(11\bar{1}) = 67^\circ\,57^1/_3'$; $a:m = (100):(110) = 29^\circ\,55'$; $a:m = (100):(\bar{1}10) = 150^\circ\,4^1/_2'$; $m:m = (110):(\bar{1}10) = 120^\circ\,13'$; $o:m = (11\bar{1}):(110) = 56^\circ\,49'$; $o:m = (11\bar{1}):(1\bar{1}0) = 123^\circ\,13'$; $o:m = (11\bar{1}):(\bar{1}10) = 84^\circ\,4'$; $o:m = (1\bar{1}\bar{1}):(\bar{1}\bar{1}0) = 95^\circ\,58^1/_2'$. Beim Erwärmen zeigen die Krystalle keine Spur von Pyroelektricität. *Wt.*

F. B. Ahrens[2]) berichtete über *Synthesen in der Piperidin-*

[1]) Chem. Soc. J. 71, 522. — [2]) Ber. 30, 533.

reihe. Er hat die schon früher von ihm [1]) durch Elektrolyse von Nitrosopiperidin an der Anode gewonnene Base $C_{10}H_{20}N_2$, welche er vorläufig als Dipiperidyl angesprochen hatte, einer weiteren Untersuchung unterzogen, indem er ihre Darstellung etwas abänderte. 5 g Nitrosopiperidin wurden in 60 g 30 proc. Schwefelsäure gelöst und diese Lösung im Anodenraume — einer Thonzelle, die von 30 proc. Schwefelsäure umgeben ist — elektrolysirt. Als Elektroden dienten Platinbleche. 12 bis 15 Amp. auf 100 qcm bei 4 bis 5 Volt Spannung gaben eine geeignete Anodenstromdichte. Die Temperatur stieg während des Versuchs auf ca. 60°. Die Reactionszeit war zwei Stunden. Nach Beendigung der Elektrolyse wurde die Flüssigkeit mit Wasser verdünnt, und die Lösung mit Aether einige Male ausgeschüttelt. Die ätherische Lösung hinterliefs nach dem Verdunsten ein bald krystallisirendes Oel, welche Verbindung aus Benzol-Ligroin in farblosen Blättchen krystallisirte. Aus Mangel an Material konnte ihre Constitution noch nicht aufgeklärt werden. Aus der wässerigen, mit Aether extrahirten Flüssigkeit wurde die Schwefelsäure mit Barythydrat ausgefällt, die Flüssigkeit dann mit Barythydrat stark alkalisch gemacht und mit Wasserdampf destillirt. Das Destillat wurde mit Chloroform extrahirt, die Chloroformlösung mit geschmolzenem Kaliumcarbonat getrocknet und das nach dem Verdunsten des Chloroforms hinterbleibende, bald krystallinisch erstarrende dicke Oel aus Aceton umkrystallisirt. Die auf diese Weise in völlig reinem Zustande gewonnene Verbindung erwies sich nach der Formel $C_{10}H_{18}N_2$ constituirt und ist demnach als ein *Dipiperideïn* aufzufassen. Die Base bildet prachtvolle, grofse, wasserhelle, schwach narkotisch riechende, bei 96 bis 97° schmelzende, in Wasser, Alkohol, Aether, Chloroform, Benzol, Ligroin und Schwefelkohlenstoff leicht lösliche Krystalle. Sie ist völlig luftbeständig, zieht keine Kohlensäure an. Ihre Lösung in Schwefelkohlenstoff entfärbt Brom unter Abscheidung eines öligen Bromproductes. Wird die ätherische Lösung der Base mit einer Lösung von Benzoylchlorid in absolutem Aether behandelt, so entsteht ein weifser Niederschlag, welcher das bei 145 bis 147° schmelzende *Chlorhydrat einer Monobenzoylverbindung*, $C_{10}H_{17}N_2(C_7H_5O).HCl$, darstellt. Hiernach ist das eine Stickstoffatom der Base jedenfalls secundärer Natur. Die aus diesem Chlorhydrat abgeschiedene Benzoylverbindung wurde als farbloser, dicker Syrup erhalten. Bei der Reduction der Base mit Zinn und Salzsäure wurde ein

[1]) JB. f. 1896, S. 1749.

theils festes, theils syrupöses Chlorhydrat erhalten. Diese beiden Chlorhydrate gehörten zwei verschiedenen Basen an, unter welchen sich Piperidin aber nicht befand. Sie wurden durch die Platindoppelsalze getrennt, von denen das zuerst sich ausscheidende bei 253 bis 254° schmilzt, während das aus der Mutterlauge sich dann abscheidende Platindoppelsalz sich bei 230° unter lebhaftem Aufschäumen zersetzt. Beide Salze gehören isomeren Basen an. Das *Platindoppelsalz* vom Schmelzp. 253 bis 254°, $(C_5H_{11}N.HCl)_2PtCl_4.2H_2O$, krystallisirt aus Wasser in kleinen Blättchen und Schuppen. Das daraus gewonnene *Golddoppelsalz*, $C_5H_{11}N.HCl.AuCl_3.H_2O$, bildet bei 195° unter Zersetzung schmelzende Nädelchen. Das *Quecksilberdoppelsalz* wird in Nadeln erhalten, fällt aber aus seiner wässerigen oder alkoholischen Lösung nur als Oel aus. Das durch Zersetzen des Platindoppelsalzes mit Schwefelwasserstoff gewonnene *Chlorhydrat* wurde nur als nicht krystallisirender Syrup erhalten. Die aus demselben mit Kali frei gemachte *Base* konnte bis jetzt auch noch nicht im festen Zustande erhalten werden. Beim Einleiten von Kohlensäure in ihre ätherische Lösung schied sich das Carbonat in weifsen, sehr zerfliefslichen Flocken aus. Die Base ist so gut wie geruchlos, erst beim Erwärmen zeigt sie angenehmen Fruchtäthergeruch. Mit Essigsäureanhydrid scheint sie zu reagiren, doch wurde das Product ebenfalls noch nicht im festen Zustande gewonnen. Mit salpetriger Säure giebt die Base wahrscheinlich eine Nitrosoverbindung in Form eines dicken, gelben Oeles. Das zweite, bei 230° unter lebhaftem Aufschäumen sich zersetzende *Platindoppelsalz*, $(C_5H_{11}N.HCl)_2PtCl_4.2H_2O$, bildet schöne, rothe, derbe Krystalle. Das *Golddoppelsalz*, $C_5H_{11}N.HCl.AuCl_3.{}^1/_2H_2O$, krystallisirt in grofsen, schönen, spröden, unter Zersetzung bei 218 bis 219° schmelzenden Nadeln. Das *Quecksilberdoppelsalz* scheidet sich aus der Lösung in kleinen, unansehnlichen Warzen aus. Das *Chlorhydrat*, $C_5H_{11}N.HCl$, bildet luftbeständige, bei 280° sich noch nicht verändernde Nadeln. Das *Bromhydrat*, $C_5H_{11}N.HBr$, wird ebenfalls in luftbeständigen, bei 270° nicht schmelzenden Nadeln gewonnen. Die aus dem Chlorhydrat mittelst Kalis als Oel abgeschiedene freie *Base* erwies sich als stark hygroskopisch, wodurch die sich aus dem Oel abscheidenden Krystalle nicht im völlig trockenen Zustande erhalten werden konnten. Auch diese Base zeigt beim Erwärmen angenehmen Fruchtäthergeruch. Ihr Carbonat schied sich als weifses, sehr zerfliefsliches Pulver ab. Diese beiden Basen durch Erhitzen mit Salzsäure in einander überzuführen, gelang nicht. *Wt.*

Chinolingruppe.

Franz Benecke. Ueber das Chinosol[1]). — Das von Ziegler entdeckte Chinosol entspricht der Formel $C_9H_6N.O.SO_3K + H_2O$ und wird aus o-Oxychinolin und Kaliumpyrosulfat in alkoholischer Lösung erhalten. Von anderer Seite wird dem Chinosol die Formel $2(C_9H_6NOSO_3K) + H_2O$ zugeschrieben. Mit vielen Metallen, besonders mit Eisen, geht es Verbindungen ein und zersetzt sich selbst in sehr schwach alkalischer Lösung unter Freiwerden von Oxychinolin. Beddies und Fischer haben mit einer Lösung (1:5000) Wasser in zwei Stunden sterilisirt, während bei Carbolsäure (1:500) in der gleichen Zeit erst das Wasser bacterienfrei wird. Die Desinfectionskraft des Chinosols ist also zehnmal stärker als die der Carbolsäure. Gegen Diphtheriebacillen wirkt es kräftiger desinficirend als Carbolsäure, Lysol, Kresol und Kreolin, weniger aber als Quecksilberchlorid, während es gegen Cholerabacillen wirksamer sein soll als Sublimat. Im *Oxychinaseptol*, einer Verbindung aus 2 Mol. Oxychinolin und Aseptol, ist das Phenol sehr lose gebunden. Dasselbe soll dem Chinosol nachstehen vor allem wegen seiner unangenehmen Nebenwirkungen. *Tr.*

W. Pfitzinger. Ueber Condensationen der Isatinsäure zu Cinchoninsäurederivaten[2]). — Aehnlich wie nach Friedländerscher Synthese aus o-Amidobenzaldehyd Chinolinderivate entstehen, können dieselben auch aus Isatinsäure und verschiedenen Ketonen oder Ketonsäuren (nicht aber aus Acetaldehyd) nach der allgemeinen Gleichung:

$$C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CO\!-\!COOH\\ NH_2\end{matrix}\right. + \begin{matrix}CH_2R\\ |\\ COR_1\end{matrix} = 2H_2O + C_6H_4\left\langle\begin{matrix}C(COOH)=CR\\ |\\ N=\!=\!CR_1\end{matrix}\right.$$

erzeugt werden. Erhitzt man eine Lösung von 15 g Isatin, 30 g Aceton, 225 ccm Wasser und 105 ccm Natronlauge von 30 Proc. acht Stunden lang auf dem Wasserbade unter Rückflufs, verjagt sodann die flüchtigen Substanzen durch kurzes Kochen über freiem Feuer, verdünnt die Lösung auf 400 ccm und neutralirt beinahe vollständig die Lauge, so fallen braune Flocken der Verunreinigungen aus. Das aufgekochte Filtrat wird unter Vermeidung des Ueberschusses der Salzsäure genau neutralisirt, erkalten

---

[1]) Centralbl. f. Bact. u. Parasitenk. [3] 3, 65—73; Ref.: Chem. Centr. 68, I, 874. — [2]) J. pr. Chem. [N. F.] 56, 283—320.

gelassen und die abgeschiedene Säure nach 24 Stunden abgesaugt und mit kaltem Wasser ausgewaschen. Die Ausbeute an reiner *α-Methylcinchoninsäure*, $C_{11}H_9NO_2$, beträgt beim rationellen Aufarbeiten der Mutterlaugen 80 Proc. der Theorie. Sie zeigt im Allgemeinen die von Böttinger[1]) angegebenen Eigenschaften. Sie bildet in Wasser leicht übersättigte Lösungen, krystallisirt mit Krystallwasser, verwittert aber rasch, was die Bestimmung des Krystallwassergehaltes unmöglich macht. Von ihren Salzen sind die Säuresalze durch gröfsere Krystallisationsfähigkeit, die Basensalze durch gröfsere Beständigkeit ausgezeichnet. Das *Chlorhydrat* bildet leicht dissociirbare Nadeln. *Platinsalz*, $(C_{11}H_9NO_2)_2H_2PtCl_6 + 2H_2O$, breite, gelbe Nadeln, Schmelzp. 220°, unter Aufschäumen. *Bromwasserstoffsaures Salz*, $C_{11}H_9NO_2.HBr$, wurde vom Verfasser mit 2 und mit 1 Molekül Wasser krystallisirt erhalten. Die erste Modification bildet verwachsene Säulen, die zweite Nadeln. *Dichromat*, $(C_{11}H_9NO_2)_2H_2Cr_2O_7$, orangerothe, zu Warzen vereinigte Prismen. *Pikrat*, $C_{11}H_9NO_2.C_6H_2(NO_2)_3OH$, grüngelbe Nadeln, Schmelzp. 190 bis 191°. Das *α-methylcinchoninsaure Kalium und Natrium* beginnen nach mehrtägigem Stehen an der Luft in wässerigen Lösungen in ähnlicher Weise zu schimmeln wie das Natriumacetat. Beide Salze krystallisiren in Nadeln und liefern schon in verdünnten Lösungen mit vielen Metallsalzen Niederschläge, und zwar mit Calciumchlorid, Bleiacetat, Zinksulfat momentan entstehende, krystallinische, weifse Niederschläge; mit Kupfersulfat hellgrüne, mit Quecksilberchlorid und Baryumchlorid erst in concentrirteren Lösungen weifse Niederschläge. Das *Silbersalz*, $C_{10}H_8N.COOAg$, bildet mikroskopische, zu kugeligen Aggregaten vereinte Nädelchen. *Aethylester* krystallisirt aus Petroleumäther in Prismen, Schmelzp. 77°. Sehr leicht löslich in Benzol, absolutem Alkohol, Aether und Aceton, sehr schwer in kochendem Wasser. Sein *Platinsalz*, $(C_{13}H_{13}NO_2.HCl)_2PtCl_4 + 2H_2O$, bildet matte, orangegelbe, zu kugeligen Aggregaten vereinigte Nadeln. Schmelzp. 203°, unter Aufschäumen. *Quecksilberchloriddoppelsalz* bildet weifse Nadeln, das *Dichromat* fällt ölig aus; *Pikrat*, gelbe Nadeln, Schmelzp. 155 bis 156°. Durch Erhitzen des Esters (1 g) mit (30 ccm) Ammoniakflüssigkeit vom spec. Gew. 0,88 acht Stunden lang im zugeschmolzenen Rohre entsteht das *Amid der α-Methylcinchoninsäure*, $C_{10}H_8N.CO.NH_2$, Nadeln, Schmelzp. 239°. Leicht löslich in Alkohol und heifsem Wasser, sehr schwer in kaltem Wasser und

[1]) Ber. 14, 90, 133; 16, 1924, 2357; Ann. Chem. 191, 321.

in Aether. Sein *Pikrat* krystallisirt in fächer- oder büschelförmig vereinigten Nadeln, Schmelzp. 231 bis 232°, unter Zersetzung. Beim Zusammenschmelzen gleicher Theile Methylcinchoninsäure, Phtalsäureanhydrid und Zinkchlorid bei 170 bis 180° entstand eine braune Schmelze, die, nach Extraction mit Wasser aus Eisessig mehrmals umkrystallisirt, das *Phtalon der α-Methylcinchoninsäure*:

$$C_6H_4\left\langle\begin{matrix} C{=}CH.C_9H_5N.COOH \\ \rangle O \\ CO \end{matrix}\right. ,$$

ergiebt. Haarfeine Nadeln, die oberhalb 300° unter Gasentwickelung schmelzen. — *α-Phenylcinchoninsäure*:

$$C_6H_4\left\langle\begin{matrix} COOH \\ | \\ C{=}CH \\ | \\ N{=}C.C_6H_5 \end{matrix}\right. ,$$

wurde durch sechsstündiges Erwärmen auf dem Wasserbade einer Mischung von 15 g Isatin, 22,5 g Acetophenon, 120 ccm absolutem Alkohol und 60 ccm einer 33 proc. Kalilauge dargestellt. Nach Verjagen des Alkohols und überschüssigen Acetophenons in einer offenen Schale wurde der Rückstand mit Wasser verdünnt, zur Entfernung neutraler Verunreinigungen mit Aether ausgeschüttelt und mit verdünnter Salzsäure angesäuert. Der gelbrothe Niederschlag wurde nach 12 Stunden gut ausgewaschen und in $^1/_3$ Liter Sodalösung gelöst. Die Lösung wurde zur Ausfällung farbiger Verunreinigungen mit 50 g Kochsalz versetzt und 36 Stunden lang sich selbst überlassen. Das vom braunen Schlamm ablaufende Filtrat lieferte beim vorsichtigen Ansäuern mit verdünnter Salzsäure orangegelbe α-Phenylcinchoninsäure, welche, zweimal aus absolutem Alkohol unter Zusatz von Blutkohle umkrystallisirt, rein wurde. Die früheren Angaben von Döbner[1]) und von Döbner und Giesecke[2]) vervollständigt der Verfasser wie folgt: Sehr schwer löslich in siedendem Wasser, ziemlich leicht in heifsem Alkohol, Aceton, 50 proc. Essigsäure und besonders leicht in Eisessig, schwer in Benzol und Aether, fast unlöslich in Petroleumäther. Schmelzp. 208 bis 209°, unter Kohlensäureentwickelung. Ueber gelöschtem Kalk destillirt, ergiebt die Säure *α-Phenylchinolin*, Schmelzp. 84°. Ihre mit Säuren gebildeten Salze sind noch weniger beständig als die analogen der α-Methylcinchoninsäure. *Platinsalz*, $(C_{16}H_{11}NO_2.HCl)_2PtCl_4$, orangegelbe Nadeln.

---

[1]) JB. f. 1887, S. 2095. — [2]) JB. f. 1887, S. 2096, 2100.

Pikrat, $(C_{16}H_{11}NO_2)_2 . C_6H_2(NO_2)_3OH$, gelbe, spitze Krystallpyramiden. Das *Natrium-* und *Kaliumsalz* bilden Nadeln, welche in Wasser, Aethyl- und Methylalkohol äufserst leicht löslich sind. Aus concentrirten Lösungen der Alkalisalze fällen Baryumchlorid und Magnesiumsulfat aus Nadeln bestehende Niederschläge; Bleiacetat und Zinksulfat erzeugen gelblichweifse, Kupfersulfat hellgrüne Niederschläge. *Calciumsalz*, $(C_{16}H_{10}NO_2)_2Ca + 2^1/_2 H_2O$, zu Drusen vereinigte Nadeln. *Silbersalz*, $C_{16}H_{10}NO_2Ag + ^1/_2 H_2O$, mikroskopische Kryställchen. *Aethylester*, $C_{15}H_{10}N . COOC_2H_5$, anscheinend trikline Krystalle von vorwiegend prismatischem Habitus, Schmelzp. 50 bis 51°. Fast unlöslich in Wasser, sehr leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol und Petroleumäther. Schwache Base. Das *Chlorhydrat* bildet gelbliche Nadeln, das *Quecksilberchloriddoppelsalz* haarfeine, weifse Nadeln, das *Dichromat* orangegelbe Nadeln. *Pikrat*, $C_{18}H_{15}NO_2 . C_6H_2(NO_2)_3OH$, grüngelbe Nadeln, Schmelzp. 144 bis 145°; löslich in heifsem Alkohol. *Platinsalz*, $(C_{18}H_{15}NO_2 . HCl)_2PtCl_4$, orangefarbene Blättchen. Schmelzp. 210 bis 211°, unter Aufschäumen. Sehr schwer löslich in siedendem Wasser. Zur Darstellung der *α-β-Diphenylcinchoninsäure*:

$$C_6H_4\left\langle\begin{array}{l} C(COOH)=C . C_6H_5, \\ N=C . C_6H_5 \end{array}\right.$$

wurde wie folgt verfahren: Zu einer über freiem Feuer am Rückflufskühler siedenden Lösung von 10 g Isatin in 55 ccm Kalilauge von 33 Proc. und 20 ccm absolutem Alkohol wurde sehr langsam eine Lösung von 16 g Desoxybenzoin in 45 ccm Alkohol tropfen gelassen. Das Reactionsgemisch wurde hierauf noch zwei Stunden im Sieden erhalten und nach Abtreiben des Alkohols mit Wasser stark verdünnt. Dadurch scheiden sich die Zersetzungsproducte des Desoxybenzoins ab, und aus dem Filtrat wurde beim Ansäuern mit Salzsäure die rohe *α-β*-Diphenylcinchoninsäure als röthlicher Niederschlag ausgefällt. Das ihr noch anhaftende Isatin und die Benzoësäure wurden durch mehrmaliges Auskochen mit Wasser entfernt und die Säure selbst aus absolutem Alkohol unter Zusatz von Blutkohle umkrystallisirt. Nadeln, Schmelzp. 295°, unter Gasentwickelung. Leicht löslich in heifsem Eisessig und Aceton, ziemlich schwer in siedendem Alkohol, Aether und Benzol, fast unlöslich in Wasser und Petroläther. Schwache Base; *Chlorhydrat* bildet vierseitige Täfelchen, *Sulphat* fächerartig vereinte Nadeln; beide sind durch Wasser dissociirbar. *Platinsalz*,

orangefarbene Nadeln. *Pikrat*, grüngelbe Krystalle; Schmelzp. ca. 236°. Ausgeprägter ist der Säurecharakter der Diphenylcinchoninsäure: *Natriumsalz*, $C_{21}H_{14}N.COONa + 8H_2O$, Nadeln; in Wasser und Alkohol äufserst leicht löslich. Die Salze der Schwermetalle erzeugen in der wässerigen Lösung des Natriumsalzes Fällungen der entsprechenden Metallsalze. *Calciumsalz*, $(C_{22}H_{14}NO_2)_2Ca + 9H_2O$, Nadeln. Aus Natriumsalz und Silbernitrat entsteht ein in Prismen krystallisirendes, wasserfreies *Silbersalz*, $C_{22}H_{14}NO_2Ag$; dagegen bildet sich ein mit 1 Mol. Wasser krystallisirendes Salz nach längerem Stehen einer Lösung der Säure in überschüssigem Ammoniak und der berechneten Menge von Silbernitrat in mikroskopischen Täfelchen. Einen Aethylester der Säure darzustellen, gelang nicht. Durch vorsichtiges Erwärmen der Säure über ihren Schmelzpunkt wurde unter Kohlensäureabspaltung das *α-β-Diphenylchinolin* dargestellt, welches wahrscheinlich mit einem von Buddeberg[1]) beschriebenen Körper identisch ist. Aus absolutem Alkohol trikline Pyramiden, Schmelzp. 90 bis 91°, Siedep. ca. 310° bei 80 mm Druck. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol, Aceton und heifsem Methylalkohol; schwer in Petroläther. Ihre mineralsauren, verdünnten Lösungen fluoresciren intensiv blau. *Chlorhydrat*, gelbliche, mit Wasser dissociirende Blättchen. *Quecksilberchloriddoppelsalz*, Nadeln. *Dichromat*, orangegelbe, zu Drusen vereinigte Prismen. *Platinsalz*, $(C_{21}H_{15}N.HCl)_2PtCl_4$, orangefarbig, sehr schwer löslich in heifsem Wasser, Alkohol und wässeriger Salzsäure. *Pikrat*, $C_{21}H_{15}N.C_6H_2(NO_2)_3OH$, grüngelbe Prismen, Schmelzp. 223 bis 224°. *Jodmethylat*, $C_{21}H_{15}N.CH_3J$, entsteht aus Componenten im Rohr bei Wasserbadtemperatur. Citronengelbe, zu gezahnten Gebilden aggregirte Nadeln. Schmilzt bei 231° unter glattem Zerfall in die Componenten. In Alkohol mit gelber Farbe, in Wasser farblos, aber stark blau fluorescirend, löslich. *Platinsalz des Chlormethylats*, $(C_{21}H_{15}N.CH_3Cl)_2PtCl_4$, orangerothes Krystallpulver. Versetzt man eine abgekühlte Lösung von 5 g Isatin in 50 ccm 33 proc. Kalilauge tropfenweise mit 5,25 g Brenztraubensäure und überläfst das Product sich selbst, so entsteht im Verlauf von 48 Stunden ein steifer Krystallbrei des Kaliumsalzes der *α-γ-Chinolindicarbonsäure*:

```
            COOH
             |
           ,C=CH
  C6H4<     |
           `N=C—COOH
```

[1]) JB. f. 1890, S. 1043.

Aus der wässerigen Lösung des Salzes durch Salzsäure abgeschiedene freie Säure bildet schwach gelbe Nadeln, Schmelzp. 245°, unter Aufschäumen. Schwer löslich in heifsem Eisessig und Amylalkohol, sehr schwer in Wasser, Alkohol und Aceton. Sonstige Eigenschaften stimmen mit den von Döbner und Peters[1]) für diese Säure angegebenen überein. Verbindet sich nicht mit Mineralsäuren zu Salzen. *Kaliumsalz*, $C_9H_5N(COOK)_2 + 2^1/_2 H_2O$, Nadeln. In Wasser äufserst leicht, in absolutem Alkohol sehr schwer löslich. Aehnliches Verhalten zeigt das Natriumsalz. Mit Calcium-, Baryum- und Quecksilberchlorid, Bleiacetat und Silbernitrat entstehen sofort weifse, krystallinische Niederschläge der entsprechenden Metallsalze. Das Kupfersalz ist blafs bläulichgrün, das farblose Magnesiumsalz entsteht erst nach tagelangem Stehen einer 10proc. Lösung des Kaliumsalzes mit Magnesiumsulfat. Die α-γ-Chinolindicarbonsäure ergiebt bei der Destillation mit Kalk, wie Döbner angiebt, Chinolin. Durch kurzes Erhitzen von je 0,5 g Substanz auf 240° ist es dem Verfasser gelungen, das intermediäre Spaltungsproduct, die Cinchoninsäure, zu fassen. Aus Isatinsäure und Methyläthylketon können zwei verschiedene Chinolinderivate entstehen:

$$C_6H_4\left\langle\begin{array}{l}C(COOH)=CH \\ N=C.CH_2.CH_3\end{array}\right. \quad \text{und} \quad C_6H_4\left\langle\begin{array}{l}C(COOH)=C.CH_3 \\ N=C.CH_3\end{array}\right.$$

Die an einem System aus 10 g Isatin, 150 ccm Wasser, 70 ccm Natronlauge (von 30 Proc.) und 15 g Methyläthylketon wie bei der α-Methylcinchoninsäure durchgeführte Reaction ergab eine neue *α-β-Dimethylcinchoninsäure*, welche aus siedendem Wasser in silberglänzenden Blättchen krystallisirt. Schmelzpunkt oberhalb 310° unter Zersetzung. Durch Destillation mit Kalk entsteht aus dieser Säure unter Kohlensäureabspaltung das von Rohde[2]) beschriebene *α-β-Dimethylchinolin*, welches ein bei 229° schmelzendes *Pikrat* und ein mit 2 Mol. Wasser krystallisirendes *Platinsalz*, $(C_{11}H_{11}N.HCl)_2PtCl_4 + 2H_2O$, ergab. Versetzt man 2,5 g Isatin in 20 ccm 33proc. Kalilauge mit 5 g Acetessigester, so erfolgt nach 48 Stunden reichliche Abscheidung prismatischer Krystalle des Dikaliumsalzes einer *Chinaldindicarbonsäure*. Die freie, durch Salzsäure abgeschiedene Säure krystallisirt in Nadeln mit 1 Mol. Krystallwasser. Schmelzp. 236 bis 237°. In kochendem Wasser sehr schwer löslich. Die Säure scheint der Bildung eines An-

[1]) JB. f. 1889, S. 1854. — [2]) JB. f. 1887, S. 1030.

hydrides fähig zu sein, was von beiden theoretisch möglichen Formeln:

$$C_6H_4\begin{cases}C(COOH)=CH \\ N=C-CH_2COOH\end{cases} \qquad C_6H_4\begin{cases}C(COOH)=C-COOH \\ N=C-CH_3\end{cases}$$

die zweite wählen läfst. Ihr *Silbersalz*, $C_{10}H_7N(COOAg)_2$, bildet einen weifsen, voluminösen, in heifsem Wasser schwer löslichen Niederschlag. Aus p-Methylisatinsäure und Aceton erhielt der Verfasser *p-α-Dimethylcinchoninsäure*:

$$CH_3-C_6H_3\begin{cases}C(COOH)=CH \\ N=C.CH_3\end{cases},$$

welche aus heifsem Wasser in silberglänzenden Blättchen krystallisirt. Schmelzp. 261°, mit Zersetzung. *Chlorhydrat*, spröde Spiefse. *Platinsalz*, $(C_{12}H_{11}NO_2.HCl)_2PtCl_4 + 2H_2O$, fleischfarbige Nadeln. In heifsem Wasser und Alkohol leicht löslich. Das *Natriumsalz* ist in Wasser und Alkohol äufserst leicht löslich. *Silbersalz* bildet mikroskopische Nadeln. *v. N.*

J. N. Lehmkuhl. Synthese des 3-Isopropylisochinolins und des 3-Butylisochinolins [1]). — Diese beiden Basen hat der Verfasser nach der allgemeinen Methode von S. Gabriel und A. Neumann [2]) dargestellt. o-Cyanbenzylcyanid (25 g), Isobuttersäureanhydrid (50 g) und entwässertes isobuttersaures Natrium (13 g) wurden auf 150° erhitzt und hierauf in 2 Liter heifses Wasser gegossen. Die ausgeschiedene Krystallmasse giebt, aus Ligroin krystallisirt, Nadeln, Schmelzp. 94°, des *ψ-Diisobutyryl-o-cyanbenzylcyanids*:

$$C_6H_4\begin{cases}C(CN):C.CH(CH_3)_2 \\ \qquad\quad\; O.CO.CH(CH_3)_2 \\ CN\end{cases},$$

aus Alkohol Krystalle, Schmelzp. 140°, mit 1 Mol. dieses Lösungsmittels $C_{17}H_{18}O_2N_2 + C_2H_6O$. Der Körper ist leicht löslich in organischen Solventien. Zur Gewinnung des *3-4-Isopropylcyanisocarbostyrils*:

$$C_6H_4\begin{cases}C(CN):C-CH(CH_3)_2 \\ CO-NH\end{cases},$$

[1]) Ber. 30, 889—897. — [2]) JB. f. 1892, S. 1219.

wurden 10 g des obigen rohen Körpers mit 80 ccm Wasser und 25 ccm 30 proc. Kalilauge erhitzt, allmählich mit 50 ccm 96 proc. Alkohol versetzt und bis zur Bildung einer klaren, rothen Flüssigkeit weiter erhitzt. Nach Verjagen des Alkohols und Versetzen mit 100 ccm Wasser erfolgte die Abscheidung eines festen Nebenproductes *A*, von dem abfiltrirt und im Filtrat durch Salzsäure das gesuchte Isocarbostyrilderivat niedergeschlagen wurde. Schwach gelbe, nadelförmige Krystalle, Schmelzp. 227 bis 229°, wenig löslich in Ligroin und Aether, gut in den übrigen Solventien. Das erwähnte Nebenproduct *A* ist *α-o-Dicyan-β-äthoxyamenylbenzol*, entstanden nach der Gleichung:

$$C_6H_4\left\langle\begin{matrix} C(CN):C.C_3H_7 \\ \cdot \\ CN \quad O.CO.C_3H_7 \end{matrix}\right. + C_2H_5OK = C_3H_7CO_2K + C_6H_4\left\langle\begin{matrix} C(CN):C.C_3H_7 \\ \cdot \\ CN \quad O.C_2H_5 \end{matrix}\right.,$$

Nadeln, Schmelzp. 91°. In Ligroin schwer, sonst leicht löslich. Durch Kochen mit verdünnter Bromwasserstoffsäure geht der Körper unter Verlust von Aethylbromid in das beschriebene 3-4-Isopropylcyanisocarbostyril. Diese letzte Verbindung in wässerig-alkoholischer Kalilösung mit Jodmethyl erwärmt, ergiebt das *2-3-4-Methylisopropylcyanisocarbostyril*:

$$C_6H_4\left\langle\begin{matrix} C(CN):C.C_3H_7 \\ \cdot \\ CO\text{——}N.CH_3 \end{matrix}\right.,$$

Nadeln, Schmelzp. 200 bis 210°. Leicht löslich in Alkoholen, wenig in Aether und Ligroin. Durch Abspaltung der Cyangruppe aus beiden obigen Carbostyrilen beim Kochen mit mäfsig verdünnter Schwefelsäure wurden erhalten: *3-Isopropylisocarbostyril*:

$$C_6H_4\left\langle\begin{matrix} CH:C.CH(CH_3)_2 \\ \cdot \\ CO.NH \end{matrix}\right.,$$

Krystalle vom Schmelzp. 186 bis 189°, löslich in organischen Solventien; *2-3-Methylisopropylisocarbostyril*:

$$C_6H_4\left\langle\begin{matrix} CH:C.CH(CH_3)_2 \\ \cdot \\ CO.N.CH_3 \end{matrix}\right.,$$

Nadeln, Schmelzp. 184 bis 186°, leicht löslich in Benzol, Aether und Aethylalkohol, wenig in Wasser und Ligroin. *1-3-Chlorisopropylisochinolin*:

$$C_6H_4\left\langle\begin{matrix} CH:C.CH(CH_3)_2 \\ \cdot \\ CCl:N \end{matrix}\right.,$$

wurde aus der alkalisirten Reactionsmasse von Isopropylisocarbostyril und Phosphoroxychlorid durch Wasserdampf übergetrieben.

Siedep. 292 bis 293° (748 mm). Löslich in Aether, Alkohol und Salzsäure; bildet unbeständige Salze. Die Base (4,3 g) geht durch dreistündiges Kochen mit (2 g) rothem Phosphor und (30 ccm) Jodwasserstoffsäure (Siedep. 127°) in *3-Isopropylisochinolin*:

$$C_6H_4\Big\langle\begin{array}{l}CH:C.CH(CH_3)_2\\ \cdot\\ CH:N\end{array},$$

über. Siedep. 264 bis 266° (771 mm). Platinsalz, $(C_{12}H_{13}N)_2H_2PtCl_6$, gelbe Nadeln, Schmelzp. 180 bis 182°. Goldsalz, hellgelbe Nadeln. Pikrat, gelbe Krystalle. Mit Natrium und Methylalkohol im Rohre erhitzt, giebt die Chlorbase das *1-3-Methoxyisopropylisochinolin*:

$$C_6H_4\Big\langle\begin{array}{l}CH{=\!=\!=}C.CH(CH_3)_2\\ \cdot\\ C(OCH_3):N\end{array},$$

Siedep. 268 bis 270° (772 mm), schwache Base; ähnlich dargestelltes *1-3-Aethoxyisopropylisochinolin*, $C_{14}H_{17}NO$, sott zwischen 283 bis 285° (771 mm). Aus Natrium (0,3 g), Phenol (8 g) und Chlorisopropylisochinolin (1,3 g) bei 140 bis 150° dargestelltes *1-3-Phenoxyisopropylisochinolin*, $C_{18}H_{17}NO$, bildete ein dickes, röthliches, ohne Zersetzung nicht destillirbares Liquidum. — In sinngemäfser Weise hat der Verfasser die obigen Erfahrungen zur Darstellung einer Reihe homologer, vom Valeriansäureanhydrid und o-Cyanbenzylcyanid derivirender Körper angewandt: *ψ-Divaleryl-o-cyanbenzylcyanid*:

$$C_6H_4\Big\langle\begin{array}{l}C(CN):C.C_4H_9\\ \cdot\\ CN\quad\ O.CO.C_4H_9\end{array},$$

Nadeln, Schmelzp. 119 bis 120°; löslich in Alkohol und Ligroin. Aus Alkohol krystallisirt es mit diesem Lösungsmittel in Täfelchen vom Schmelzp. 153 bis 154°, die sich in Ligroin nicht lösen. *3-4-Butylcyanisocarbostyril*:

$$C_6H_4\Big\langle\begin{array}{l}C(CN):C.C_4H_9\\ \cdot\\ CO{-\!-\!-}NH\end{array},$$

schwach gelbe Nadeln, Schmelzp. 227 bis 229°, in Ligroin schwer, sonst leicht löslich. — *o-α-Dicyan-β-äthoxyhexenylbenzol*:

$$C_6H_4\Big\langle\begin{array}{l}C(CN){=}C{-}C_4H_9\\ |\\ CN\quad\ O.C_2H_5\end{array},$$

nadelförmige Krystalle, Schmelzp. 72°, leicht löslich in Alkohol, Aether, Aceton und Benzol, schwer in Ligroin. *3-Butylisocarbostyril*:

$$C_6H_4\Big\langle\begin{array}{l}CH{=}C{-}C_4H_9\\ |\\ CO{=}NH\end{array},$$

braune Täfelchen, Schmelzp. 138 bis 139°; schwer löslich in Wasser und Ligroin, sonst leicht löslich. *1-3-Chlorbutylisochinolin*:

$$C_6H_4\left\langle\begin{array}{l}CH{=}C{-}C_4H_9\\ \qquad\quad | \\ C\,Cl{=}N\end{array}\right.,$$

Siedep. 298 bis 300° (758 mm). Löslich in concentrirter Salzsäure und in Alkohol. Platinsalz bildet gelbe Krystalle. *3-Butylisochinolin*:

$$C_6H_4\left\langle\begin{array}{l}CH{=}C{-}C_4H_9\\ \qquad\quad | \\ C\,H{=}N\end{array}\right.,$$

Siedep. 278° (745 mm), löslich in concentrirter Salzsäure, doch ist das Salz durch Wasser dissociirbar; bildet ein gut krystallisirtes Platinsalz. *v. N.*

Oskar Nagel. Ueber o-Chinolyloxylessigsäure[1]). — Die Condensationsfähigkeit der Monochloressigsäure resp. ihrer Natriumsalze mit Phenolen ist längst durch die Untersuchungen von Giacosa, Fritsche, Spica und Saarbach constatirt worden. Der Verfasser hat sich nun zur Aufgabe gestellt, dasselbe für o-Oxychinolin durchzuführen. Er liefs somit auf die weingeistig-wässerige Lösung des Oxychinolinnatriums nach und nach eine äquimolekulare Menge der concentrirt weingeistigen Lösung der Monochloressigsäure bei Temperatur des Wasserbades einwirken. Der Alkohol wurde sodann abdestillirt, der Rückstand mit verdünnter Salzsäure neutralisirt, vom unveränderten Oxychinolin durch Ausäthern befreit und in das körnig-krystallinische Zinndoppelsalz übergeführt. Durch Einleiten von Schwefelwasserstoff dargestelltes Chlorhydrat wurde vermittelst Silberoxyd und Silbernitratlösung in das gelatinös-käsige chinolyloxyessigsäure Silber übergeführt, mit Schwefelwasserstoff zerlegt und nach Reinigen mit Thierkohle aus Alkohol umkrystallisirt. *o-Chinolyloxylessigsäure*:

(Strukturformel: Chinolinring mit O und N)

O N

$CH_2.COOH$,

bildet Nadeln, Schmelzp. 176°, die sich nach einigem Liegen licht citronengelb färben. Sie ist in Wasser leicht, in Alkohol schwer löslich, unlöslich in Aether, Benzol und Chloroform. Beim Erhitzen auf 200° spaltet sie Kohlensäure ab und liefert dabei

[1]) Monatsh. Chem. 18, 31—43.

wahrscheinlich ein Chinanisol. Von Salzen wurden untersucht: Silbersalz, $C_{11}H_8O_3NAg$, Lösung krystallinisch, ziemlich schwer löslich in siedendem Wasser, unlöslich in Alkohol. Bleisalz, $C_{22}H_{16}O_6N_2Pb$, Nadeln, resp. Würfel. Leicht löslich in heifsem Wasser. Baryumsalz, $C_{22}H_{16}O_6N_2Ba + 3H_2O$, sternförmig gruppirte Nadeln; Kaliumsalz, $C_{11}H_8O_3NK + H_2O$, schneeweifse Krystallmasse, beide in Wasser leicht löslich. Chlorhydrat, $C_{11}H_9O_3N.HCl$, Nadeln, Schmelzp. 216°. Leicht in Wasser, schwerer löslich in heifsem Alkohol. Platinsalz, $(C_{11}H_9O_3N.HCl)_2PtCl_4 + 2H_2O$. Orangegelbe Würfel, Zersetzung bei 210°. In heifsem Wasser schwer löslich. Quecksilbersalz, $(C_{11}H_9O_3N)_2HgCl_2 + 3H_2O$, in Solventien unlöslicher, krystallinischer Niederschlag. Zinnsalz, $C_{11}H_9O_3N.HCl.SnCl_2 + H_2O$, in heifsem Wasser leicht löslich. Jodhydrat, $C_{11}H_9O_3N.HJ + 2H_2O$, gelbe Nadeln, Schmelzp. 193°. Löslich in heifsem Alkohol und Wasser. Sulfat, $C_{11}H_9O_3N.H_2SO_4 + 2H_2O$, strahlig-krystallinisch, Schmelzp. 115°, Löslichkeit wie die des Jodhydrates. — In wässeriger Lösung der Säure erzeugt Bromwasser die *Dibromchinolyloxylessigsäure*, $C_{11}H_7Br_2O_3N$. Orangegelbe, fächerförmig vereinigte Nadeln, Schmelzp. 203°. In Wasser unlöslich, löslich in heifsem Alkohol und Aether. — Die Versuche zur Darstellung des Aethylesters mifslangen. — In wässeriger Lösung wirkt die Monochloressigsäure auf das Oxychinolinnatrium verschieden, statt obiger Säure resultirt eine bei 59° schmelzende Base, der vielleicht folgende Formel:

$$\begin{array}{c} CH_2{-}N.C_9H_7O \\ \diagdown\; COO \;\diagup \end{array}$$

entspricht. Die Reaction soll näher untersucht werden. *v. N.*

Léon Boutroux und P. Genvresse. Sur divers chlorures doubles formés par la cinchonamine[1]). — Aehnlich wie das von Arnaud[2]) beobachtete Cinchonaminnitrat sind auch die Doppelsalze des Cinchonaminchlorhydrates durch ihre Unlöslichkeit in angesäuertem Wasser ausgezeichnet. Die Verfasser untersuchten näher das *Cadmiumsalz*, $CdCl_2.(C_{19}H_{24}N_2O.HCl)_2$, rectanguläre Platten, die im polarisirten Lichte prächtiges Farbenspiel zeigen, oder bei langsamem Erkalten der Lösung Prismen. Bei 22° lösen 100 ccm Wasser 0,76 g des Salzes. *Zinksalz*, $(C_{19}H_{24}N_2O.HCl)_2ZnCl_2$, orthorhombische Prismen. Bei 22° lösen 100 ccm Wasser 1,10 g des Salzes. *Kupfersalz*, $(C_{19}H_{24}N_2O.HCl)_2CuCl_2$. Ziegelrothe, durch Wasser dissociirbare Krystalle; sie sind löslich in siedendem

[1]) Compt. rend. 125, 467—469. — [2]) JB. f. 1881, S. 944.

Alkohol. Alle drei Salze sind in angesäuertem Wasser praktisch unlöslich. — Mit Eisen-, Magnesium- und Calciumchlorid geht das Cinchoninchlorhydrat keine Verbindungen ein, die hier entstehenden Niederschläge bestehen aus reinem Cinchonaminchlorhydrat, welches durch jene Metallchloride aus der Lösung ausgesalzen wird. *v. N.*

Albert Edinger. Ueber die Einwirkung von Chlorschwefel auf aromatische Amine [1]). — Das vom Verfasser früher dargestellte Thiochinanthren [2]) soll nach neuen Versuchen: der Molekulargewichtsbestimmung, der Beständigkeit gegen Oxydations- und Reductionsmittel, Unveränderlichkeit beim Destilliren mit Kupferpulver, der Formel:

$$NC_9H_5<^{S}_{S}>H_5C_9N$$

entsprechen. Es besitzt keine toxische Wirkung; beim Zerstören mit Salpetersäure im Rohre ergiebt es Pyridin-, Mono- und Dicarbonsäure. Die Bildung dem Thiochinanthren analoger Schwefelbasen findet nach Ansicht des Verfassers nur dann statt, wenn die stickstoffhaltige Base wenigstens einen Benzolkern mit vollen centralen Bindungen aufzuweisen hat — also schon bei den Oxychinolinen wurde eine geschwefelte Base nicht erhalten. Durch Erhitzen einer in der Kälte bereiteten Mischung aus 1 Thl. o-Toluchinolin und 3 Thln. S_2Cl_2 auf 160 bis 170° während mehrerer Stunden im Kolben entsteht eine schwarzbraune, zähflüssige Masse, welche an Salzsäure die neue Schwefelbase abgiebt. Diese scheidet sich auf Zusatz von Ammoniak als gelber Niederschlag ab, welcher, aus Eisessig unter Zusatz von Thierkohle umkrystallisirt, weifse Blättchen bildet. Schmelzpunkt über 360°. Unlöslich in gewöhnlichen Solventien, mit Ausnahme von kochendem Eisessig, Xylol und Naphtalin. Der Körper ist aus 2 Toluchinolinmolekeln durch Abspaltung der Methylgruppen und Verkettung zweier Chinolinmolekel durch zwei Schwefelatome, entsprechend der Formel $(C_9H_5NS)_2$, entstanden. Die basischen Eigenschaften der Verbindung sind äufserst gering. Durch Oxydation mit Salpetersäure entsteht Nicotinsäure, dagegen erwies sich der Körper beständig gegen Reductionsmittel, Sublimation und Kupferspäne u. dergl. — Als in analoger Weise SCl_2 auf o-Toluchinolin einwirkte, entstand neben obigem schwefelhaltigen Product das *B-1-3-Dichlorchinolin* von La Coste [3]), Schmelzp. 103 bis 104°, und ein *Tetrachlorchinolin*, Schmelzp. 121°, welches keine Salze bildet, in Xylol,

---

[1]) Ber. 30, 2418—2420; ausführlicher: J. pr. Chem. [N. F.] 56, 273—282. — [2]) JB. f. 1896, S. 1777. — [3]) JB. f. 1882, S. 1074.

Eisessig und anderen Solventien löslich ist. Die Methylgruppe des o-Toluchinolins wurde auch in diesem Falle eliminirt. — Anthracenartige Schwefelverbindungen wurden nicht beobachtet bei o- und p-Oxychinolin, beim Isochinolin und Pyridin. Das Isochinolin ergab ein *Trichlorisochinolin* vom Schmelzp. 124°, das o-Oxychinolin ein *Dichlorderivat* vom Schmelzp. 179°, und das p-Oxychinolin ein *Monochlorproduct*, welches in prachtvollen Nadeln, Schmelzp. 187°, sublimirte. *v. N.*

E. Maafs u. R. Wolffenstein. Ueber die Einwirkung von Wasserstoffsuperoxyd auf Tetrahydrochinolin und Tetrahydroisochinolin[1]. — Durch frühere Versuche Wolffenstein's[2] wurde festgestellt, dafs die Aufspaltung der Piperidinbasen zu Aminoaldehyden durch Wasserstoffsuperoxyd in allen den Fällen gelingt, wo die Imidgruppe zwischen zwei Methylengruppen steht. In Uebereinstimmung mit dieser Regel gelang es den Verfassern, das Tetrahydroisochinolin aufzuspalten, während das Tetrahydrochinolin allen Eingriffen widerstand. 50 g Tetrahydroisochinolin wurden mit 1 Liter 1½ proc. Wasserstoffsuperoxyd und 500 g Aceton versetzt. Nach beendigter Oxydation, circa acht Tage, wurde das Aceton abdestillirt, die Base mit Aether extrahirt, getrocknet und im Vacuum fractionirt destillirt. Als höchst siedende Fraction von 160 bis 170° bei 18 mm ging reiner *Aminomethylphenylacetaldehyd* über:

$$C_6H_4 \begin{cases} CH_2-COH \\ CH_2-NH_2 \end{cases},$$

Krystalle, Schmelzp. 76 bis 77°; die niedriger siedenden Fractionen enthielten noch unverändertes Tetrahydroisochinolin, welches leicht als entsprechendes Dithiocarbamat entfernt werden konnte. Der Aldehyd polymerisirt sich äufserst leicht und reducirt Kupfer-, Silber- und Goldsalze. Sein *Pikrat*, $C_9H_{11}NO.C_6H_2(NO_2)_3OH$, schmilzt bei 139°. — Durch mehrstündiges Erhitzen mit Zinn und Salzsäure wird der Aldehyd quantitativ in das salzsaure Tetrahydroisochinolin zurückverwandelt. Mit Natriumbisulfitlösung ergiebt er eine *Sulfosäure des Tetrahydroisochinolins:*

$$C_6H_4 \begin{cases} CH_2-CH.SO_3H \\ \quad\quad\quad | \\ CH_2-NH \end{cases},$$

[1] Ber. 30, 2189—2192. — [2] Ber. 25, 2777; 26, 2991; 28, 1459.

Schmelzp. 185 bis 186°. Nach Schotten-Baumann's Methode liefert es ein *Benzoylderivat*, $C_9H_{10}NO.CO.C_6H_5$, vom Schmelzp. 106 bis 108°, welches Fehling'sche Lösung reducirte. Mit Permanganat oxydirt, spaltet dieser Körper Benzoësäure ab; die o-Benzoylamidoäthylbenzoësäure, welche von Bamberger[1]) durch Oxydation des Benzoyltetrahydroisochinolins erhalten wurde:

CH_2, CH_2, $N.CO.C_6H_5$, CH_2 → $CH_2.CH_2.NH(CO.C_6H_5)$, $COOH$,

tritt hier nicht auf. *v. N.*

Ad. Claus u. E. Momberger. Zur Kenntnifs der Chinaldin-β-carbonsäure[2]). — In der Absicht, die Chinolin-β-carbonsäure darzustellen, wurde versucht, die Chinaldin-β-carbonsäure durch Oxydation in eine Chinolindicarbonsäure überzuführen, was jedoch unter keinen Umständen gelang. Sobald einmal die Oxydation am Methylrest eingeleitet ist, geht sie gleich an demselben Molekül weiter, unter Bildung harziger Producte; ein beträchtlicher Theil des Ausgangsmaterials bleibt dagegen unangegriffen. — Durch Nitriren der Chinaldin-β-carbonsäure oder ihrer Ester entstehen zwei Nitroproducte: Trägt man den Ester bei gewöhnlicher Temperatur in das vier- bis fünffache Gewicht des aus gleichen Theilen Salpetersäure und Schwefelsäure bestehenden Nitrirungsgemisches ein und läfst ca. eine Stunde lang stehen, giefst sodann in das fünf- bis sechsfache Volumen Wasser, so erleidet das Sulfat der o-Nitroverbindung Dissociation und scheidet sich vollständig aus, während die ana-Nitroverbindung erst aus dem Filtrat durch Ammoniak gefällt werden mufs. Die Gesammtausbeute der Nitrokörper beträgt ca. 85 Proc. der Theorie, davon entfällt auf die o-Nitroverbindung ca. 45 Proc., auf den ana-Körper ca. 40 Proc. Die beiden Ester widerstehen der verseifenden Wirkung der Alkalien, werden aber durch concentrirte Salzsäure schon bei zwei- bis dreistündigem Erhitzen im offenen Gefäfs in entsprechende Säuren übergeführt, welche in Form ihrer Chlorhydrate entstehen und erst durch vorsichtiges Neutralisiren in Freiheit gesetzt werden müssen. *o-Nitrochinaldin-β-carbonsäure* krystallisirt aus heifsem Alkohol in Blättchen, Schmelzp. 196°, mit Zersetzung. In Wasser fast unlöslich. Durch Erhitzen im Rohre auf 150° mit 20 Thln. 10proc. Schwefelsäure geht die

[1]) JB. f. 1893, S. 1827. — [2]) J. pr. Chem. [N. F.] 56, 373—389.

Säure unter Abspaltung von Kohlendioxyd in das o-Nitrochinaldin über. *o-Nitrochinaldin-β-carbonsäureester*, $NO_2 . CH_3 . CO_2C_2H_5 . C_9H_4N$, prismatische Säulen, Schmelzp. 137°. In organischen Solventien, mit Ausnahme von Petroläther, leicht, in kochendem Wasser schwer löslich. Ein Jodmethylat konnte nicht dargestellt werden. *Chlorhydrat der Nitrochinaldin-β-carbonsäure*, gelbe Nadeln, Schmelzp. 204°, mit Zersetzung. *Platinsalz*, $C_{26}H_{26}N_4O_8PtCl_6 + 2H_2O$, orangegelber, krystallinischer Niederschlag. Zersetzungspunkt ca. 195°. *o-Amidochinaldin-β-carbonsäureester*, aus der entsprechenden Nitroverbindung durch Reduction mit Eisenpaste unter Zusatz einiger Tropfen Eisessig dargestellt, Nadeln oder Säulchen, Schmelzp. 99°, in heifsem Wasser löslich, leichter löslich in organischen Solventien. *Platinsalz*, $C_{26}H_{30}N_4O_4PtCl_6 + 2H_2O$, gelbrothe, zu Büscheln vereinigte Nadeln, Zersetzungspunkt ca. 190°. *Jodmethylat*, $C_{13}H_{14}N_2O_2 . CH_3J$, gelb bis schwach röthlich gefärbte Nadeln, Zersetzungsp. 170°. *o-Amidochinaldin-β-carbonsäure*, aus dem Ester durch Verseifen mit Salzsäure im Rohr, oder aus der Nitrosäure durch Reduction mit Zinnchlorür und Salzsäure dargestellt, krystallisirt sie in gelben Säulchen oder verfilzten Nadeln, Zersetzungsp. 230°. In Wasser und Petroläther unlöslich, löslich in Alkohol, schwerer in Benzol und Chloroform. *Silbersalz*, $NH_2 . CH_3 . CO_2Ag . C_9H_4N$, lichtbeständiger, weifser Niederschlag. — Nach Sandmeyer's Verfahren wurde der Amidokörper in *o-Chlorchinaldin-β-carbonsäureester*, $Cl(o)CH_3(\alpha)COOC_2H_5(\beta)C_9H_4N$, übergeführt. Blättchen, Schmelzp. 92°. In Aether, Benzol und Chloroform leicht, in heifsem Wasser und Petroläther schwer löslich. *Platinsalz*, $C_{26}H_{26}Cl_2N_2O_4 . PtCl_6 + 4H_2O$, gelbes Krystallpulver. Zersetzungspunkt ca. 205°. *o-Chlorchinaldin-β-carbonsäure*, gelbe Nadeln, Schmelzp. 216°. Unlöslich in kaltem Wasser, schwer löslich in Benzol, Aether, Chloroform etc. — *ana-Nitrochinaldin-β-carbonsäure*, gelbe Nadeln, Schmelzp. 236°. Durch Erhitzen im Rohr mit verdünnter Schwefelsäure entsteht daraus *ana-Nitrochinaldin*, Nadeln, Schmelzp. 82°, flüchtig mit Wasserdampf. *Chlorhydrat der ana-Nitrochinaldin-β-carbonsäure*, säulenförmige, gelbrothe Krystalle, Zersetzungspunkt ca. 215°. *Ester*, $NO_2(5) . CH_3(\alpha) CO_2C_2H_5(\beta) . C_9H_4N$, Nadeln, Schmelzp. 126°. In kaltem Wasser unlöslich, leicht löslich in organischen Solventien. Er bildet kein Jodmethylat. *Platinsalz*, $C_{26}H_{26}N_4O_8 . PtCl_6 + 2H_2O$, Nadeln, Zersetzungsp. 232°. *ana-Amidochinaldin-β-carbonsäureester*, Nadeln, Schmelzp. 110°. *Platinsalz*, $(NH_2 . CH_3 . COOC_2H_5 . C_9H_4N)_2H_2PtCl_6 + 2H_2O$, rothe Nadeln, Zersetzungsp. 224°. *Jodmethylat*, $C_{13}H_{12}N_2O_2 . CH_3J$, rothe Nadeln, Zersetzungsp. 198 bis 200°. *ana-Amido-*

chinaldin-β-carbonsäure, orangegelbe Blättchen. Zersetzungspunkt bei ca. 275°. Löslichkeit wie bei der ortho-Verbindung. — Schliefslich theilen die Verfasser mit, dafs die Darstellung des *Chinaldin-β-carbonsäureamids*, welche durch Umsetzung des Esters mit Ammoniak anfangs in keiner Weise erreicht werden konnte, verhältnifsmäfsig gut gelingt, wenn man feingepulverten Ester (5 g) mit höchst concentrirtem Ammoniak (ca. 100 ccm) in verschlossenen Flaschen unter häufigem Durchschütteln sechs bis acht Wochen bei gewöhnlicher Temperatur, oder besser bei 40 bis 50° stehen läfst. *v. N.*

J. A. J. Tonella. Recherches sur l'α-propyltétrahydroquinoléine et la coniine[1]). — Der Verfasser bemühte sich, die Darstellung des α-Propyltetrahydrochinolins auf drei verschiedenen Wegen durchzuführen: 1. Durch Reduction des aus o-Amidobenzaldehyd und Methylpropylketon entstehenden α-Propylchinolins. 2. Aus dem beim Erhitzen des Chinaldins mit Paraldehyd entstehenden Allylchinolin. 3. Aus α-Propylchinolin-γ-carbonsäure, welche bei der Condensation von Anilin mit Brenztraubensäure und Butylaldehyd resultirt. Die *α-Propylchinolin-γ-carbonsäure* schmilzt bei 152,5° und enthält 2 Mol. Krystallwasser. Sie bildet ein Silber- und ein Platinsalz. Ueber Natronkalk destillirt, ergiebt die Säure das α-Propylchinolin, welches, mit Zinn und Salzsäure reducirt, das gesuchte *α-Propyltetrahydrochinolin* liefert. Flüssig. Specifisches Gewicht bei 17° = 0,959. Siedep. 258° bei 746 mm Druck. Brechungsvermögen n_D = 1,56726 bei 14,5° C. In saurer Lösung mit Kaliumbichromat färbt es sich dunkel röthlichbraun, in concentrirter Schwefelsäure mit Kaliumnitrit roth. Als secundäre Base bildet es ein Nitrosoderivat. — Die toxischen Eigenschaften der neuen Base wurden zum Vergleich mit Coniin ausführlich untersucht. *v. N.*

Ad. Claus u. W. Günther. Zur Kenntnifs der Tetrahydrochinolin-o-sulfonsäure[2]). — Die Tetrahydrosäure wurde durch andauerndes Erhitzen mit Zinn und Salzsäure im Wasserbade aus Chinolin-o-sulfonsäure dargestellt. Das Zinndoppelsalz kann wie gewöhnlich durch Schwefelwasserstoff oder durch Kochen mit Sodalösung zersetzt werden. *Die Tetrahydrochinolin-o-sulfosäure* bildet Krystalle vom Zersetzungsp. 240 bis 242°. In kaltem Wasser sehr wenig löslich, noch weniger in Alkohol, unlöslich in anderen organischen Solventien. Ammoniumsalz, $C_9H_{10}N.SO_3.NH_4$, rhombische Tafeln. Zersetzung ca. 235°. Kaliumsalz, $C_9H_{10}N.SO_3K$,

[1]) Rec. trav. chim. Pays-Bas 16, 361—363. — [2]) J. pr. Chem. [N. F.] 55, 94—112.

Tafeln und Säulen von röthlichgelber bis brauner Farbe. Baryumsalz, $(C_9H_{10}N.SO_3)_2Ba$, Platten und Tafeln. Calciumsalz, $(C_9H_{10}N.SO_3)_2Ca + 3H_2O$, säulen- und plattenförmige Krystalle. Alle vier Salze in Wasser leicht löslich. Kupfersalz, $(C_9H_{10}N.SO_3)_2Cu + 4H_2O$, dunkelbraune, metallisch glänzende Blättchen. Silbersalz, $(C_9H_{10}NSO_3)Ag$, in kaltem Wasser schwer, leichter in verdünntem Alkohol lösliche Nadeln. Durch Erhitzen des Salzes mit etwas mehr als 2 Mol. Jodmethyl im Rohr bei 140° entsteht in gelben Krystallen ein leicht zersetzliches, jodwasserstoffsaures Salz (wahrscheinlich Formel I.), welches schon durch Wasser in *Methyltrihydrochinolin-o-sulfonsäuremethylbetaïn* (Formel II.) übergeht:

I.
CH CH₂ / CH C CH₂ / CH C CH₂ / C N / SO_2 H CH_3 J / OCH_3

II.
CH CH_2 / CH CH_2 / CH CH_2 / C N / SO_2 CH_3 CH_3 / O

Prismatische Krystalle, Schmelzp. 251°. — Durch Verschmelzen mit Kali entsteht unter Oxydation der addirten Wasserstoffatome aus Tetrahydrosäure das o-Oxychinolin. — Entsulfonirung mittelst Salzsäure im Rohr bei 270° ergiebt in Folge der Oxydation der 4 H-Atome auf Kosten der Sulfongruppe Chinolin — dagegen gelang es, Tetrahydrochinolin bei der trockenen Destillation des Ammoniumsalzes der Tetrahydrosäure mit Chlorammonium zu fassen. — Die Bromirung der Tetrahydrochinolin-o-sulfonsäure verläuft, je nach den angewendeten Mengen von Brom, und je nachdem Wasser zugegen ist oder nicht, verschieden. Bei trockener Bromirung erfolgt die Substitution von Wasserstoff durch Brom; in Anwesenheit von Wasser bei Anwendung von ca. 5 Mol. Brom entsteht als Hauptproduct das o-p-β-Tribromchinolin, Schmelzp. 169 bis 170°, daneben ein Tetrabromchinolin, Nadeln, Schmelzp. 255°, ein flüssiges o-Bromchinolin, Siedepunkt etwa 300°, und wahrscheinlich das o-p-Dibromchinolin, Schmelzp. 101°. Bei Anwendung geringerer Mengen Brom treten noch eine monobromirte Hydrochinolin-o-sulfonsäure und eine Bromchinolin-o-sulfonsäure auf, daneben findet man unveränderte Hydrochinolinsulfonsäure und Chinolin-o-sulfonsäure, die letztere entstand durch einfache Oxydation der addirten Wasserstoffatome. *Tetrahydro-p-bromchinolin-o-sulfonsäure*, $C_9H_{10}BrNSO_3$, entsteht durch Ein-

wirkung einer äquimolekularen Menge von Brom auf Hydrosulfonsäure, in 20facher Menge Chloroform gelöst. Nadeln, Schmelzp. 245°. In Wasser und Alkohol sehr schwer, etwas leichter löslich in Eisessig. Ammonium- und Kaliumsalz krystallisiren in hellgelben Säulen und sind in Wasser leicht löslich. Silbersalz, weifses Krystallpulver, in kochendem Wasser löslich. Calciumsalz, $(C_9H_9BrN.SO_3)_2Ca + 4H_2O$, gelbe Säulen. Baryumsalz, $(C_9H_9BrN.SO_3)_2Ba + 5H_2O$, hellgelbe Plättchen und Säulen. Kobaltsalz + 6 aq., rosagefärbte Tafeln. Nickelsalz + 5 aq., grüne Tafeln. Bleisalz, gelbrothe Prismen. Das Silbersalz dieser Säure, mit 2 Mol. Jodmethyl im Rohr bei 140° erhitzt, giebt in erster Linie wahrscheinlich ein Ester-Jodmethylat, welches jedoch bereits beim Auflösen in Alkohol dissociirt und ein *Methyltrihydro-p-bromchinolin-o-sulfonsäure-Methylbetaïn*:

```
         CH    CH2
    BrC /  \ C /  \ CH2
       |    |      |
     HC \  / C \  / CH2
         C       N          ,
         |     / | \
        SO2  /  CH3  CH3
          \ /
           O
```

ergiebt. In Wasser leicht lösliche, bei 253° schmelzende Nadeln. — Die Tetrahydro-p-bromchinolin-o-sulfonsäure wird beim Verschmelzen mit Kali bei 250 bis 270° in o-Oxychinolin übergeführt. *v. N.*

Ad. Claus. Zur Kenntnifs der Chinolinsulfonsäuren [1]). — Im Anschlufs an die vorhergehend referirte Arbeit theilt der Verfasser die Resultate einer in Gemeinschaft mit Adolf Wahrendorf ausgeführten Untersuchung über *Tetrahydrochinolin-anasulfonsäure* mit. Diese schon von Lellmann [2]) beschriebene Säure zersetzt sich gegen 315 bis 318°, löst sich sehr wenig in kaltem Wasser und Alkohol und ist unlöslich in Aether, Chloroform etc. *Ammoniumsalz*, $C_9H_{10}N.SO_3NH_4 + H_2O$, Platten oder Prismen, in heifsem Wasser leicht löslich. *Kaliumsalz*, $C_9H_{10}N.SO_3K + \frac{1}{2}H_2O$, Nadeln, die nach längerem Liegen in der Mutterlauge in platten- oder prismenförmige Krystalle sich umwandeln. *Baryumsalz*, $(C_9H_{10}N.SO_3)_2Ba + 3\frac{1}{2}H_2O$, Blättchen. *Calciumsalz*, $(C_9H_{10}N.SO_3)_2Ca + 2\frac{1}{2}H_2O$, Prismen. *Kupfersalz*,

[1]) J. pr. Chem. [2] 55, 225—237. — [2]) JB. f. 1887, S. 1006.

$(C_9H_{10}N.SO_3)_2Cu + 3H_2O$, braune Plättchen. *Nickelsalz*, $(C_9H_{10}N.SO_3)_2Ni + 3^1/_2 H_2O$, grofse, hellgrüne, glimmerartige, über einander geschobene Platten. *Bleisalz*, $(C_9H_{10}N.SO_3)_2Pb + 2^1/_2 H_2O$, gelbrothe Blättchen. *Silbersalz*, $C_9H_{10}N.SO_3Ag$, krystallinischer, sehr lichtempfindlicher Niederschlag. — Die Bromirung (mit 1 Mol. Brom) einer feinvertheilten wässerigen Emulsion der Tetrahydrochinolin-ana-sulfonsäure ergab in der Kälte ein krystallinisches, braunrothes, ziemlich beständiges Additionsproduct, welches in trockenem Zustande kein Brom entwickelt, aber in ursprünglicher Reactionsmasse im Wasserbade allmählich heller wird, und unter theilweiser Rückbildung der Hydrosulfonsäure an übrigem Material Oxydationen und weitergehende Bromirung bewirkt. Glatter erfolgte eine einfache Substitution der Hydro-ana-sulfosäure, als 2 Mol. Brom in Eisessiglösung zur Einwirkung gebracht wurden; es entstand *Tetrahydro-m-bromchinolin-ana-sulfonsäure*, $C_9H_{10}BrNSO_3$. Dieselbe Säure bildet sich auch bei der trockenen Bromirung und in noch günstigerer Ausbeute in Chloroformlösung. Nadeln, Schmelzp. 285°. Löslich in heifsem Wasser. Ihre Salze, wie Ammonium-, Kalium-, Natrium- und Baryumsalz, krystallisiren zuerst schön, in perlmutterartigen Farbenschimmer zeigenden Plättchen. Die Beobachtungen über die Bildung von höher bromirten Producten erfordern, wegen Complicirtheit der Vorgänge, eine Wiederholung der Versuche. — Aufser dem Mitgetheilten enthält diese Arbeit einige zusammenfassende Bemerkungen über die Bromirung der *nichthydrirten* Chinolinsulfonsäuren; von neuem, in den Zeitschriften noch nicht publicirtem Material über die Bildung der *β-Bromchinolin-ana-sulfonsäure* bei der Einwirkung von 1 Mol. Brom (in Eisessig) auf eine heifse Lösung der ana-Sulfonsäure in concentrirter Bromwasserstoffsäure. Die Säure ist identisch mit der von Claus u. Schmeifser früher dargestellten [1]) Substanz. Auf trockenem Wege gelingt nicht, weder bei der o-, noch bei der ana-Sulfonsäure des Chinolins, eine Bromirung ohne gleichzeitige Ersetzung der Sulfongruppe durch Brom; es entstehen ausschliefslich höher gebromte, schwer rein zu isolirende Chinoline. *v. N.*

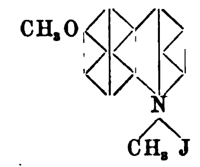
Vereinigte Chininfabriken Zimmer u. Co. in Frankfurt a. M. Verfahren zur Darstellung von Acetophenon-Oxychinolinen [2]). D. R.-P. Nr. 92755 vom 22. Mai 1896. — Ein neues Antineuralgicum und Schlafmittel, das *Acetophenon-o-Oxychinolin*, entsteht aus o-Oxychinolin, Alkali, Lösungsmittel und ω-Halogenacetophenon,

[1]) JB. f. 1889, S. 1929. — [2]) Patentbl. 18, 428.

$C_9H_6NONa + CH_2Br.CO.C_6H_5 = C_9H_6NO.CH_2.CO.C_6H_5 + NaBr$, Nadeln, Schmelzp. 130°. Leicht löslich in Alkohol, Chloroform und Aceton, schwerer in Aether, Benzol und Petroläther; ist geruch- und geschmacklos. Ganz analog können entsprechende m- und p-Oxychinolinderivate dargestellt werden. *v. N.*

Ad. Claus und H. Howitz. Notiz über Bromirung des o-Aethoxychinolins [1]). — Wird o-Aethoxychinolin in der zehnfachen Menge Eisessig gelöst, mit 1 Mol. Brom versetzt und einige Stunden gekocht, so fällt auf Wasserzusatz das bei 196° schmelzende *m-ana-Dibrom-o-oxychinolin* aus, während aus den essigsauren Filtraten durch Natriumacetat das *ana-Brom-o-äthoxychinolin*, $H_5C_2O(2).C_9H_5N.(5)Br$, abgeschieden wird. Aus verdünntem Alkohol Nadeln, aus Benzol tafelförmige Krystalle, Schmelzp. 55°. *Platinsalz*, $(C_2H_5O.C_9H_5BrN.HCl)_2PtCl_4 + H_2O$, gelbrothe Krystalle, Schmelzp. 218 bis 220° mit lebhaftem Schäumen. Durch Salzsäure im Rohr bei 180° wird das ana-Brom-o-äthoxychinolin zu ana-Brom-o-oxychinolin, Schmelzp. 124°, verseift. Das bei 222 bis 223° unter Aufschäumen schmelzende *bromwasserstoffsaure Aethoxychinolin* nimmt in trockener Chloroformlösung ein Molekül Brom auf, unter Bildung des *o-Aethoxychinolin-hydrobromat-Dibromids*, $C_2H_5.O.C_9H_6N.HBr.Br_2$. Rothe, warzenförmige Krystallaggregate, Schmelzp. 75 bis 80°. Durch Erwärmen unter Wasser geht dieser Körper in das gebromte Aethoxychinolin, Schmelzp. 55°, durch Erhitzen im Rohr bei 200°, in ein Gemisch von o-Oxychinolin, Monobrom- (Schmelzp. 124°) und Dibrom-o-oxychinolin (Schmelzp. 196°) über. Ein dibromirtes o-Aethoxychinolin konnte somit auf dem Wege der Substitution nicht erhalten werden. *v. N.*

Ad. Claus und H. Howitz. Zur Kenntnifs der p-Alkoxychinolin-Alkylate [2]). — Erhitzt man p-Oxychinolin mit genau 1 Mol. Kalihydrat und etwas mehr als 2 Mol. Jodmethyl etwa zwei Stunden lang im Rohr auf 100°, so entsteht das in kaltem Wasser schwer lösliche, somit von Kaliumjodid leicht zu trennende *p-Methoxychinolin-Jodmethylat*,



[1]) J. pr. Chem. [N. F.] 56, 390—392. — [2]) Daselbst, S. 438—444.

welches schon von Skraup aus Chinanisol dargestellt worden ist. Es krystallisirt mit 1 Mol. Krystallwasser in goldgelben Blättchen oder in wasserfreien Prismen, Schmelzp. 235 bis 240°, mit Zersetzung. Es entsteht auch aus quaternärem p-Oxychinolinmethylhydroxyd und Jodmethyl bei fünf- bis sechsstündigem Erhitzen im Rohr auf 110°. *p-Methoxychinolin-chlormethylat*,

$$CH_3.O.C_9H_6N{<}^{CH_3}_{Cl} + H_2O,$$

büschelförmig gruppirte Prismen oder Nadeln, Zersetzungspunkt 234°. In Wasser äufserst leicht löslich. Die Verseifung dieser Körper durch Alkalien ergiebt in Aether lösliche Basen, durch Silberoxyd in Aether unlösliche Ammoniumhydroxydbase, welche noch näher untersucht werden sollen. *p-Aethoxychinolin-Jodmethylat*,

$$C_2H_5.O.C_9H_6N{<}^{CH_3}_{J} + H_2O,$$

krystallisirt aus Wasser in gelben Nadeln, die bei 195 bis 197° unter Aufschäumen und Verkohlung Zersetzung erleiden. *Chlormethylat*,

$$C_2H_5O.C_9H_6N{<}^{CH_3}_{Cl} + H_2O,$$

Nadeln, Zersetzungspunkt oberhalb 200°. In Wasser äufserst leicht löslich. *Bromäthylat*,

$$C_2H_5O.C_9H_6N{<}^{C_2H_5}_{Br} + 2H_2O,$$

Nadeln. In Wasser und Alkohol sehr leicht löslich. Zersetzungspunkt 210°. *Chlorbenzylat*,

$$C_2H_5O.C_9H_6N{<}^{C_7H_7}_{Cl} + 3H_2O,$$

Nadeln. Die daraus durch Silberoxyd erzeugte Benzylhydroxydbase ist viel weniger beständig, als die entsprechenden Methylhydroxyd-, resp. Aethylhydroxydbasen. *v. N.*

Ludwig Knorr. Ueber die Addition von Jodmethyl an Methylchinaldon[1]). — Seine früheren Studien über das Verhalten des Antipyrins gegen Jodmethyl[2]) erweitert der Verfasser auf ein Analogon des Antipyrins, das Methylchinaldon

```
           C6H5
            .
CH3—N—N—CO            CH3—N—C6H4—CO
    |    |                |        |
CH3—C═══CH            CH3—C═══════CH
```

und führt aus, dafs dem übrigens schon von Conrad und Eckhardt[3]) dargestellten *Methylchinaldon-pseudo-jodmethylat*,

1) Ber. 30, 922—926. — 2) JB. f. 1896, S. 230. — 3) JB. f. 1889, S. 1023.

Schmelzp. 201° (unter Gasentwickelung), eine ähnliche Structur wie dem Pseudojodmethylat des Antipyrins zukommt:

```
      J  C6H5                    J
      |  |                       |
CH3—N—N—COCH3        CH3—N—C6H4—COCH3
     ||      ||            ||         ||
CH3—C———CH          CH3—C————CH
```

und dafs beide Körper beim Erhitzen gegenüber Alkalien und feuchtem Silberoxyd sich ganz analog verhalten, nämlich Jodmethyl abspalten unter Rückbildung ursprünglicher Basen, beim Silberoxyd und Methylchinaldonpseudojodmethylat im Wege einer unbeständigen Ammoniumbase. *v. N.*

Ludwig Knorr und Paul Rabe. Ueber ein Additionsproduct des Methylchinaldons mit Benzoylchlorid [1]). — Das Methylchinaldon zeigt sich auch darin dem Antipyrin analog [2]), dafs es wie jenes ein unbeständiges Chlorbenzoylat bildet:

```
      Cl                              Cl C6H5
      |                               |  |
CH3—N—C6H4—COCOC6H5          CH3—N—N—C.OCOC6H5
     ||        ||                   ||     ||
CH3—C————CH                  CH3—C — —CH
```

Zu seiner Darstellung löst man 8,7 Thle. Methylchinaldon in 1500 Thln. Benzol und versetzt mit 7 Thln. Benzoylchlorid. Röthliche Nadeln, bei raschem Erhitzen bei ca. 112° und dann zum zweiten Mal bei 158 bis 160° schmelzend. Natronlauge, kaltes Wasser, kochender Alkohol zersetzen das Chlorbenzoylat unter Rückbildung des Methylchinaldons. Anhangsweise bemerken die Verfasser, dafs dem Benzoylphenylmethylpyrazolon, Schmelzp. 75°, von Nef [3]) die Formel eines 1-Phenyl-3-methyl-5-benzoyloxypyrazols,

```
          N.C6H5
         /  \
        N    C—OCOC6H5
        ||   ||
  CH3.C———CH
```

zukommt, wodurch die von jenem Autor für das 1-Phenyl-3-methylpyrazolon befürwortete Iminformel in Wegfall kommt. *v. N.*

Ludwig Knorr. Ueber das Verhalten der Sauerstoffester des Carbostyrils und α-Oxy-γ-lepidins gegen Halogenalkyle [4]). — Im Anschlufs an beide vorhergehende Arbeiten untersuchte der Verfasser das Verhalten der Stickstoff- und Sauerstoffester von α-Chinolonen gegen Halogenalkyle. Er fand in Bezug auf die ersten, dafs weder bei Zimmertemperatur noch in der Wärme die

[1]) Ber. 30, 927—928. — [2]) JB. f. 1896, S. 230. — [3]) JB. f. 1891, S. 1651. — [4]) Ber. 30, 929—933.

Jodalkylate entstehen, die Hauptmasse des hier verwandten Methylchinolons resp. Methyllepidons blieb immer unverändert und nur in geringer Menge scheinen Perjodide, die nicht näher untersucht wurden, zu entstehen. Dagegen werden die Sauerstoffester der α-Chinolone durch Jodmethyl langsam schon in der Kälte, rasch in der Wärme (bei 100°) in die Stickstoff-Methylester umgewandelt, z. B.:

$\cdot OC_2H_5$ N $+ JCH_3 = JC_2H_5 +$ $:O$ $N.CH_3$

was wahrscheinlich im Wege höchst unbeständiger, bis jetzt nicht isolirter Alkyl-α-chinolonpseudojodmethylate,

$\cdot O \cdot C_2H_5$ N CH_3 J

erfolgt. Der Verfasser hat auf diese Weise das

CH CH $C.OC_2H_5$ N $\quad$ $C.CH_3$ CH $C.OCH_3$ resp. $.O.C_2H_5$ N

α-Aethoxychinolin, sowie das α-Methoxy- und α-Aethoxy-γ-Lepidin in Methylchinolon, resp. Methyllepidon übergeführt. *v. N.*

Ludwig Knorr und Eduard Fertig. Ueber das Verhalten des α-Phenyl-γ-methoxychinolins gegen Jodmethyl[1]). — Durch Gruppen mit acidificirenden Eigenschaften substituirte γ-Chinolone verhalten sich gegen Jodmethyl den Sauerstoffestern der α-Chinolone analog:

$C.OCH_3$ CH $C—C_6H_5$ N $\longrightarrow$ CO CH $C—C_6H_5$ $N.CH_3$

2 Thle. α-Phenyl-γ-chinolon (α-Phenyl-γ-oxychinolin) geben mit 2,5 Thln. Phosphorpentachlorid und etwas Phosphoroxychlorid bei 130 bis 140° nach drei bis vier Stunden das *α-Phenyl-γ-chlorchinolin*, $C_{15}H_{10}NCl$. Basisch, leicht löslich in Ligroin, Aether,

[1]) Ber. 30, 937—940.

Alkohol und Benzol, sehr schwer in Wasser. Schmelzp. 63 bis 64°. Mit Wasserdampf flüchtig. Mit Natriummethylat in methylalkoholischer Lösung bei 130 bis 140° giebt der Körper das *α-Phenyl-γ-methoxychinolin*, $C_{16}H_{13}NO$, Nadeln, Schmelzp. 69 bis 70°. In Wasser unlöslich, in organischen Solventien und in Säuren leicht löslich. Mit Wasserdämpfen schwer flüchtig. Erhitzt man diese Verbindung zehn Stunden lang bei 90° mit der dreifachen Menge Jodmethyl, verjagt dann das letztere, entfärbt den Rückstand mit schwefliger Säure und krystallisirt aus Weingeist, so erhält man *n-Methyl-α-phenyl-γ-chinolon*, $C_{16}H_{13}NO$, in Blättchen vom Schmelzp. 85°. Leicht löslich in Säuren und den meisten organischen Solventien, schwerer in Ligroin, unlöslich in Wasser. Mit Wasserdämpfen nicht flüchtig. *v. N.*

Ad. Claus u. Alex. Kaufmann. Zur Kenntnifs der p-Oxychinolin-ana-sulfonsäure [1]). — Im Anschlufs an frühere, vorläufige Mittheilung von Claus und Posselt [2]) constatiren die Verfasser, dafs es überhaupt unmöglich ist, in die p-Oxychinolin-ana-sulfonsäure weitere Substituenten einzuführen. Im Gegensatz zu den am p-Bromchinolin [3]) und p-Chlorchinolin [4]) gemachten Erfahrungen wurde aus p-Oxychinolin unter allen Umständen nur die eine p-Oxychinolin-ana-sulfonsäure erhalten; eine Disulfonsäure konnte nicht dargestellt werden. Der Nachweis der Constitution dieser Sulfonsäure wurde von Claus in Gemeinschaft mit G. J. Taunay durch Darstellung der entsprechenden, bei 215° schmelzenden ana-Sulfonsäure des Tetrahydrochinolins durchgeführt. Von den Salzen der p-Oxychinolin-ana-sulfonsäure wurden dargestellt: Das *basische Natriumsalz*, $NaO(4).C_9H_5N.(5)SO_3Na + 1^1/_2 H_2O$; aus Weingeist krystallisirt es in glasglänzenden, flachen Nadeln und prismatischen Säulchen, die in Wasser äufserst leicht löslich sind. Viel weniger löslich ist das *basische Kaliumsalz*, $KO.C_9H_5N.SO_3K + 1^1/_2 H_2O$; fluorescirende prismatische Säulen. Das *neutrale Calcium- und Baryumsalz* bilden rhombische Prismen, die zwei Molekeln Krystallwasser enthalten, entsprechend den Formeln: $(OH.C_9H_5N.SO_3)_2Ca + 2H_2O$ und $(HO.C_9H_5N.SO_3)_2Ba + 2H_2O$. *Neutrales Silbersalz*, $OH.C_9H_5N.SO_3Ag$, in Wasser schwer lösliche Krystallnadeln. Das *neutrale Bleisalz*, $(HO.C_9H_5N.SO_3)_2Pb + {}^1/_2 H_2O$, Nadeln. *Kobaltsalz*, $(OH.C_9H_5NSO_3)_2Co + {}^1/_2 H_2O$, zart rosa gefärbte verfilzte Nadeln. *Nickelsalz*, grasgrüne Prismen und Säulen. *Kupfersalz*, malachitgrüner, mikrokrystallinischer

[1]) J. pr. Chem. [N. F.] 55, 509—524. — [2]) JB. f. 1890, S. 1998. — [3]) J. pr. Chem. 49, 530. — [4]) Daselbst, S. 371.

Niederschlag. Die Darstellung eines Esters oder damit isomeren Betaïns der p-Oxychinolin-ana-sulfonsäure wollte auf keine Weise gelingen. *p-Oxychinolin-ana-sulfonsäurechlorid* entsteht durch Einwirkung von 2 Thln. Phosphorpentachlorid auf 1 Thl. trockenen Natriumsalzes bei 130° im Oelbade. Die Chloroformauszüge des Reactionsproductes müssen vorerst durch Ausschütteln mit Wasser von Phosphorverbindungen befreit werden, — nach Verdunsten der entwässerten Chloroformlösung hinterbleibt das Chlorid als braunes, nicht erstarrendes Oel. Es reagirt mit Ammoniakgas unter Bildung des *p-Oxychinolin-ana-sulfamids*, $HO.C_9H_5N.SO_2NH_2$, Nadeln, Schmelzp. 69 bis 70°. In der Kalischmelze bei 260 bis 280° ergiebt die Sulfonsäure in geringer Ausbeute ein amorphes *Dioxychinolin;* braunes Pulver, schmilzt unter Zersetzung bei ca. 310°; löslich in Laugen und schwachen Säuren. — Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung oxydirt die Sulfonsäure zu Chinolinsäure; dieselbe Umwandlung läfst sich bequemer durch Salpetersäure über das ana-Nitro-p-oxychinolin (Schmelzp. 137°) bewirken. Diese spontane Umwandlung kann bei Anwendung verdünnter Salpetersäure (spec. Gew. 1,11) genauer verfolgt werden: bei 160° im Rohr erfolgt die Oxydation zu Pyridin-α-β-dicarbonsäure, bei 130° entsteht das ana-Nitro-p-oxychinolin. — Die Darstellung eines dem Loretin isomeren Jodderivates der p-Oxychinolin-ana-sulfonsäure gelang nicht. Die Säure läfst sich überhaupt weiter nicht substituiren; in der Beziehung sind die früheren Angaben von Claus und Posselt [1]) zu corrigiren: eine Brom-p-oxychinolin-ana-sulfonsäure und ein Bibrom-p-oxychinolin existiren nicht. Das letzte Präparat entpuppte sich als das bromwasserstoffsaure Salz des bei 186° schmelzenden, in Nadeln krystallisirenden ana-Brom-p-oxychinolins. *v. N.*

Ad. Claus und Ad. Kaufmann. Ueber Methyl-Loretin und Lorenit [2]). — Mit Rücksicht auf die Ergebnisse der vorhergehenden Arbeit war es von besonderem Interesse, das Verhalten eines in der p-Stellung durch Methyl substituirten Chinolinderivates beim Jodiren kennen zu lernen. Ausgehend vom p-Toluchinolin stellten die Verfasser durch Sulfoniren das Gemisch der ana- und ortho-Sulfonsäure, welches durch fractionirte Krystallisation der Natriumsalze oder auch direct als Gemisch dieser Salze mit Alkali verschmolzen und durch Wasserdampf das flüchtige o-Oxy-p-toluchinolin, Schmelzp. 96°, entfernt wurde. Beim Sulfoniren entsteht quantitativ eine ana-Sulfonsäure, welche beim Jodiren nach dem

[1]) JB. f. 1890, S. 1998. — [2]) J. pr. Chem. [N. F.] 55, 524—541.

patentirten Loretinverfahren das *Methyl-Loretin*, $CH_3(4).J(3).OH(2)C_9H_3N.SO_3H(5) + H_2O$, ergiebt. Intensiv gelbe Nadeln oder glitzernde Schüppchen und Blättchen. Von 185 bis 220° zersetzt es sich unter Entwickelung von Joddämpfen. In Aether, Benzol etc. unlöslich, wenig löslich in Alkohol und Wasser. Im übrigen Verhalten entspricht es vollkommen dem Loretin. Durch Kaliumpermanganat liefert es Pyridin-α-β-dicarbonsäure, durch Salpetersäure *p-Methyl-m-ana-dinitro-o-oxychinolin*, Schmelzp. 237° mit Zersetzung. Das *neutrale Natriumsalz*, $CH_3.J.OH.C_9H_3N.SO_3Na$, bildet orangegelbe Kryställchen, die gegen 180° Zersetzung erleiden. Das *basische Natriumsalz*, $CH_3.J.NaO.C_9H_3N.SO_3Na$, ist in Wasser leicht löslich; fast farbloses Krystallpulver. Zersetzt sich unter Braunfärbung gegen 270°. *Neutrales Kaliumsalz*, $CH_3.J.HO.C_9H_3N.SO_3K + \frac{1}{2}H_2O$, orangefarbene Nädelchen. Zersetzung gegen 180°. *Basisches Kaliumsalz*, $CH_3.J.KO.C_9H_3N.SO_3K + \frac{1}{2}H_2O$, fast farbloses, in Wasser leicht lösliches Krystallpulver. *Ammoniumsalz*, $CH_3.OH.J.C_9H_3N.SO_3NH_4$, orangefarbige Kryställchen. Die in kaltem Wasser nur sehr wenig löslichen Salze der alkalischen Erden wurden aus Alkalisalzen durch doppelte Umsetzung dargestellt; die orangegelben neutralen erleiden gegen 160 bis 170° Zersetzung, die fast farblosen basischen Salze zersetzen sich erst gegen 300° unter Jodentwickelung. Die beiden *Calciumsalze*,

$$(CH_3.J.OH.C_9H_3N.SO_3)_2Ca \quad \text{und} \quad \underbrace{CH_3.J.O.C_9H_3N.SO_3}_{Ca},$$

sind krystallwasserfrei. Das *neutrale Baryumsalz*, $(CH_3.J.OH.C_9H_3N.SO_3)_2Ba + H_2O$, ein, unter besonderen Umständen vielleicht auch 3 Mol. Krystallwasser; das *basische Baryumsalz*, $C_{10}H_6JNSO_4Ba$, ist wasserfrei. Die *Strontiumsalze* entsprechen den Formeln: $C_{20}H_{14}J_2N_2S_2O_8.Sr + H_2O$ und $C_{10}H_6JNSO_4.Sr$. — Dem Loretin völlig analog, aber in Bezug auf die Stellung der Substituenten davon verschieden, ist die als *Lorenit* bezeichnete *p-Jod-ana-oxychinolin-o-sulfonsäure*, $HO(5).J(4).C_9H_4N.SO_3H(2)$. Sie wurde aus der beim Sulfoniren des ana-Oxychinolins entstehenden o-Sulfonsäure [1]) durch Jodiren erhalten. Nadeln oder Blättchen. Schmilzt und zersetzt sich von 210 bis 230°. In Wasser mit orangeröthlicher Färbung löslich. Seine Salze sind beständiger als diejenigen des Loretins; die neutralen zersetzen sich zwischen 190 und 250°, die basischen bei noch höheren Temperaturgraden. Die neutralen Lorenitsalze sind roth gefärbt,

[1]) JB. f. 1896, S. 1795.

die basischen unterscheiden sich weniger von den entsprechenden Loretin-, beziehungsweise Methylloretinsalzen. Folgende Salze sind analysirt worden: *Neutrales*, $C_9H_5JNSO_4Na$, und *basisches Natriumsalz*, $NaO.J.C_9H_4N.SO_3Na + 4H_2O$, welches drei Molekel Wasser schon im Exsiccator über Schwefelsäure verliert. *Neutrales Kaliumsalz*, $HO.J.C_9H_4N.SO_3K + 2H_2O$, orangefarbene Krystalle. *Basisches Kaliumsalz*, $KO.J.C_9H_4N.SO_3K + xH_2O$(?), citronengelbe, krystallinische, in Wasser sehr leicht lösliche Masse; erleidet Zersetzung schon durch die Kohlensäure der Luft zu orangefarbigem, neutralem Salz. Die Salze der alkalischen Erden sind in Wasser schwer löslich: das *neutrale Calciumsalz*, $(HO.J.C_9H_4N.SO_3)_2Ca + xH_2O$, krystallinischer Niederschlag; *basisches Salz*, $C_9H_4JN.SO_4.Ca + 4H_2O$, Krystallnadeln; verliert 1 Mol. Krystallwasser im Exsiccator. Die beiden Baryumsalze enthalten kein Krystallwasser, dagegen scheinen beide Strontiumsalze Krystallwasser zu enthalten. — Am Schlufs der Mittheilung geben die Verfasser eine tabellarische Uebersicht über diejenigen Salpetersäuremengen verschiedener Concentrationen, welche nothwendig sind, um gleiche Jodmengen aus frischem, mit Loretin, Methyl-Loretin oder Jodkalium versetztem Menschenharn auszuscheiden. Die Zersetzung von Jodkalium erfolgt leichter, es genügt hier etwa ein Sechstel bis ein Achtel der zur Zersetzung des Loretins und Methyl-Loretins nothwendigen Salpetersäuremenge. *v. N.*

Ad. Claus und W. Frobenius. Zur Kenntnifs des γ-Amidochinolins [1]. — Das Ausgangsmaterial wurde nach der früher von Claus und Howitz [2]) angegebenen Methode mit der Modification vorbereitet, dafs das Reactionsproduct von Bromkalilösung auf Cinchoninsäureamid nach dem Entfernen des β-Brom-γ-amidochinolins nicht ausgeäthert, sondern zur Krystallisation in der Kälte hingestellt wurde. Es scheidet sich auf diese Weise bis 95 Proc. des *γ-Amidochinolins* aus. Nach Verjagen von 1 Mol. Krystallwasser schmilzt es bei 154°. Es ist einsäurig; die basische Function wird vom Chinolinstickstoff ausgeübt, die Amidogruppe bleibt aufser Reaction. *Salzsaures Salz*, $C_9H_9N_2Cl$, Blättchen, in Wasser sehr leicht löslich. *Platinsalz*, $(NH_2.C_9H_6N.HCl)_2PtCl_4 + 2H_2O$, orangegelbe Krystallnadeln. Beim Erhitzen bis auf 300° bleiben beide Salze unverändert. *Nitrat*, $NH_2.C_9H_6N.HNO_3 + H_2O$, farblose Krystallblättchen, Schmelzp. 214°. *Bichromat*, $(NH_2.C_9H_6N)_2H_2Cr_2O_7$, orangerothe, büschelförmig ver-

[1]) J. pr. Chem. [N. F.] 56, 181—204. — [2]) Daselbst 50, 237.

einigte Nädelchen. *Jodmethylat*, $NH_2.C_9H_6N:CH_3J$, farblose Nadeln oder säulenförmige Krystalle. Schmelzp. 224°. In Wasser sehr leicht löslich. *Chlormethylat*, $NH_2.C_9H_6N:CH_3Cl$, aus Vorhergehendem durch Umsetzung mit Chlorsilber dargestellt. Farblose Nädelchen, Schmelzp. 310°. Seine Lösungen sind im durchfallenden Lichte roth, im auffallenden grün. *Methylbichromat*, $(NH_2.C_9H_6N<CH_3)_2.Cr_2O_7$, fällt beim Versetzen einer wässerigen Lösung des Jodmethylats mit Kaliumbichromat aus. Aus heifsem Wasser krystallisirt es in orangerothen Nadeln, die bei 225° unter Zersetzung schmelzen. *Jodäthylat*, $NH_2.C_9H_6N:C_2H_5J$, farblose Nadeln, Schmelzp. 232°. — Die Verseifung des γ-Amidochinolin-Jodmethylates mit feuchtem Silberoxyd bei Anwesenheit von wenig Wasser ergab ein wasserlösliches, in Aether unlösliches *Ammoniumhydroxyd*, welches ein bei 130° unter Gasentwickelung schmelzendes, in farblosen Nadeln krystallisirendes Carbonat und das schon beschriebene, bei 310° schmelzende Chlormethylat liefert. Durch Verseifung mit Aetzkali entsteht dagegen eine minder beständige, ätherlösliche *Alkylidenchinoliniumbase*, welche durch Salzsäure oder Kohlensäure Salze des ätherunlöslichen Ammoniumhydroxydes ergiebt. — *γ-Acetamidochinolin*, $CH_3CO.NH.C_9H_6N + H_2O$, kann entgegen den früheren Angaben[1]) durch Kochen der Base mit Eisessig nicht dargestellt werden, es entsteht erst unter Mitwirkung von Essigsäureanhydrid. Krystallisirt aus heifsem Wasser in Nadeln vom Schmelzp. 172°. *Jodmethylat*, $CH_3.CO.NH.C_9H_6N:CH_3J$, entsteht bei sechs- bis achtstündigem Erhitzen der Componenten im Rohr auf 120°. Gelbgefärbte Krystallblättchen, Schmelzp. 291° unter Zersetzung. — Zur Vervollständigung der früheren Angaben über die Diazotirung des bromwasserstoffsauren γ-Amidochinolins sei nachgetragen, dafs in den Filtraten vom β-Brom-γ-Amidochinolin geringe Mengen des bei 29 bis 30° schmelzenden *γ-Bromchinolins* enthalten sind. Dasselbe wurde nach Alkalisiren mit Wasserdampf aus der Reactionsmasse entfernt und mit dem aus Kynuren und Bromphosphor dargestellten Präparate identificirt. Aehnlich ist der Verlauf der Diazotirung des jodwasserstoffsauren γ-Amidochinolins, als einziges Product tritt hier *β-Jod-γ-Amidochinolin*, $C_9H_7N_2J + H_2O$, auf. Farblose Nadeln, Schmelzp. 197°. In heifsem Wasser reichlich löslich. Erst die Diazotirung in schwefelsaurer Lösung, unter Ausschlufs von Wasser, bei Temperaturen unter 0°, führte zum *γ-Jodchinolin.* 2 g γ-Amidochinolin wurden in 20 g concentrirter

---

[1]) J. pr. Chem. 50, 238, Anm.

Schwefelsäure gelöst und durch etwas mehr als die molekulare Menge fein gepulverten Natriumnitrits diazotirt. Der Diazobrei wurde in eine concentrirte Lösung von 6 bis 8 g Jodkalium, welche Kupferpulver suspendirt enthält, unter beständigem Umrühren langsam eingetragen. Nach zwei Stunden wurde stark alkalisirt und mit Wasserdampf destillirt. Ausbeute 0,3 g an γ-Jodchinolin. Die Diazotirung gelingt auch in salpetersaurer Lösung. Prismen, Schmelzp. 97°. Sublimirt unzersetzt und schmilzt dann bei 100°. In kaltem Wasser unlöslich, leicht löslich in Alkohol und Aether. *Platinsalz*, $(J.C_9H_6N:HCl)_2PtCl_4$, orangerothe Nadeln, die sich gegen 160 bis 170° schwärzen und bei 185° zersetzen. *Jodmethylat*, $J.C_9H_6N:CH_3J$. Röthlichgelbe Nadeln. Zersetzungspunkt ca. 251°. In kochendem Wasser reichlich löslich. — Die Nitrirung des γ-Amidochinolins in Eisessiglösung erfolgt unter gleichzeitigem Ersatz der NH_2-Gruppe durch Hydroxyl; in schwefelsaurer Lösung entsteht ein *Dinitro-γ-amidochinolin*, $(NO_2)_2.NH_2.C_9H_4N$. Die Auflösung von 5 g γ-Amidochinolin in Schwefelsäurehydrat wurde mit einem Gemisch von 8 g Salpetersäure (spec. Gew. 1,5) und 25 g Schwefelsäurehydrat unter Kühlung tropfenweise versetzt. Das Reactionsproduct wurde in Eiswasser gegossen, abfiltrirt und ausgewaschen, durch Auflösen in Salpetersäure (spec. Gew. 1,3) und Ausfällen mit Wasser und schiefsliches Umkrystallisiren aus 50 proc. Alkohol gereinigt. Goldgelbe Nädelchen, Zersetzungspunkt 203°. Die übrigens sehr schwach basischen Eigenschaften des Dinitrokörpers sind erkennbar an der Existenz des *Platinsalzes*, $[(NO_2)_2.NH_2.C_9H_4N.HCl]_2PtCl_4$, orangegelbe, derbe Plättchen und Säulchen, die sich gegen 218° zersetzen und mit Wasser leicht dissociiren. Die ursprüngliche Dinitroamidoverbindung ist in Alkalilaugen spielend leicht mit rother Farbe löslich; in verdünnten Säuren erst in der Siedehitze löslich. Die sauren Filtrate des rohen Dinitrokörpers geben nach Neutralisation mit Ammoniak einen hellgelben Niederschlag, Schmelzp. ca. 280°, dessen Natur noch nicht sicher festgestellt ist. Das *Mononitro-γ-amidochinolin*, $NO_2.NH_2.C_9H_5N + H_2O$, entsteht durch Eintragen des festen, fein zerriebenen schwefelsauren Salzes des γ-Amidochinolins in das sieben- bis achtfache Gewicht rauchender Salpetersäure (unter Kühlung). Nach etwa einer Stunde tropft man die Reactionsmasse auf fein gestofsenes Eis, wodurch ein gelber Niederschlag entsteht. Nach Umkrystallisiren aus Wasser schmilzt es mit Zersetzung bei 207°. Nadeln. Löslich in verdünnten Alkalilaugen zu entsprechenden Metallsalzen, was für die NO_2-Gruppe die β-Stellung des Pyridinringes wahrscheinlich macht. *Natrium-*

verbindung, Na . $C_9H_6N_3O_2$, kleine, nahezu farblose Kryställchen. *Chlorhydrat*, $NO_2 . NH_2 . C_9H_5N : HCl$, farblose Nädelchen, die beim Zusammenkommen mit Wasser sofort dissociiren. *Platinsalz*, $(NO_2 . NH_2 . C_9H_5N . HCl)_2PtCl_4$, orangerothe Krystalle. Zersetzungspunkt 210°, durch Wasser dissociirbar. Mit Halogenalkylen reagirt das Nitro-γ-amidochinolin nicht; ebenso indifferent verhält es sich gegen Einwirkung der salpetrigen Säure. *v. N.*

Ad. Claus und S. Schaller. Zur Kenntnifs des α-Amidochinolins[1]). (Vorläufige Mittheilung.) — Im Anschlufs an die vorstehende Abhandlung beschreiben die Verfasser ihre Beobachtungen über α-Amidochinolin. Bei den Versuchen, diese Base aus α-Chlorchinolin und alkoholischer Ammoniaklösung darzustellen, wirkte letzteres als Ammoniumalkoholat ein, es entstand ausschliefslich das α-Aethoxychinolin: $C_2H_5O . NH_4 + Cl(\alpha) . C_9H_5N = NH_4Cl + C_2H_5O(\alpha) . C_9H_6N$. Neben Carbostyril entsteht das *α-Amidochinolin* in einer Ausbeute von ca. 50 Proc. der theoretischen Berechnung, wenn man 5 g α-Chlorchinolin mit 5 g Ammoniumcarbonat zusammenreibt, das Gemisch mit etwa 15 ccm concentrirtem wässerigem Ammoniak in Röhren einfüllt und diese fünf bis sechs Stunden lang auf 200 bis 210° erhitzt. Aus dem Reactionsproduct entfernt man unverändertes Ausgangsmaterial durch Destillation im Dampfstrom, und die zurückbleibende Krystallmasse schüttelt man nach dem Trocknen mit Benzol aus. In Lösung geht das α-Amidochinolin über. Blättchen. In heifsem Wasser sehr leicht, in Aether, Alkohol und Benzol leicht löslich, in kaltem Wasser, Chloroform und Petroläther fast unlöslich. Schmelzp. 125°. Sublimirbar. Bei längerer Berührung mit concentrirten Alkalilaugen, wie auch beim längeren Erhitzen mit Säuren geht die Base in Carbostyrol über. Ihr *Platinsalz*, $(NH_2 . C_9H_6N . HCl)_2 PtCl_4 + 2H_2O$, krystallisirt aus concentrirter Salzsäure in orangegelben Nadeln. *Jodmethylat*, $NH_2 . C_9H_6N : CH_3J$, spiefsige Säulen oder Nadeln, Schmelzp. 245°, offenbar mit einem von Roser aus α-Jodchinolin-Jodmethylat durch Umsetzung mit Ammoniak dargestellten Körper identisch. In Wasser leicht löslich. *Chlormethylat*, $NH_2 . C_9H_6N : CH_3Cl$, in Wasser sehr leicht, in Alkohol etwas schwerer lösliche Nadeln, Schmelzp. 265° (Roser 268°). Bei der Verseifung mit Alkali verhält sich das Jodmethylat durchaus gleich der entsprechenden γ-Amidoverbindung, ein wesentlicher Unterschied tritt dagegen bei der Zersetzung mittelst Silberoxyd auf: die hier resultirende, wässerige, basisch reagirende Lösung

[1]) J. pr. Chem. [N. F.] 56, 204—212.

giebt beim Schütteln, auch ohne Zusatz von Alkali, an Aether beträchtliche Mengen der Methylenammoniumbase ab, während unter den gleichen Umständen bei der Zersetzung der γ-Amidoverbindung so gut wie nichts vom Aether aufgenommen wird; während bei den γ-Amidoderivaten der Uebergang der Ammoniumhydroxyde in die ätherlöslichen Alkylidenbasen erst unter dem Einflufs von Aetzalkalien erfolgt, vollzieht sich die gleiche Umwandlung der α-Amidochinolinderivate von selbst. *v. N.*

C. Pomeranz. Synthese des Isochinolins und seiner Derivate [1]). (II. Mittheilung.) — Seine früher beschriebene Synthese des Isochinolins aus Benzaldehyd und Amidoacetal [2]) erweitert jetzt der Verfasser auf homologe Körper. Durch Zusammenbringen äquimolekularer Mengen Orthomethylbenzaldehyd und Amidoacetal dargestelltes Orthomethylbenzylidenamidoacetal wurde unter Eiskühlung in vierfacher Gewichtsmenge concentrirter Schwefelsäure gelöst, etwa zwei Stunden sich selbst überlassen und dann mit dem halben Volumen Phosphoroxychlorid eine Viertelstunde erhitzt. Es entsteht *B-1-Methylisochinolin*:

$$C_6H_4{<}^{CH=N-CH_2-CH{<}^{OC_2H_5}_{OC_2H_5}}_{CH_3} \longrightarrow$$

CH₃ (Stellungen 1, 2, 3, 4; α, β, γ; N)

farblose Flüssigkeit, Siedep. 258°. Die Lösungen des Chlorhydrats oder Sulfats fluoresciren blau. Platinsalz, $(C_{10}H_{10}N)_2PtCl_6 + 2aq$, hellrothe Nadeln. Pikrat gelbe Nadeln. Schmelzp. 204 bis 205°. — Aus dem Paramethylbenzylidenamidoacetal wurde analog das *B-3-Methylisochinolin* dargestellt. Krystallinisch, Schmelzp. 83°, Siedep. 263 bis 264°. Seine sauren Lösungen fluoresciren nicht. Platinsalz enthält 2 Mol. Krystallwasser. Pikrat, Schmelzp. 212°. Aus dem Condensationsproduct des o-Chlorbenzaldehyds und Amidoacetals wurde in sehr geringer Menge das *B-1-Chlorisochinolin* gewonnen. Prismen, Schmelzp. 55°. Flüchtig mit Wasserdampf. Platinsalz bildet hellrothe Nadeln. — Vom Benzophenon und Amidoacetal leitet sich das *Py-α-Phenylisochinolin*

C_6H_5 … N

ab; Prismen, Schmelzp. 87 bis 88°. Sehr schwer flüchtig mit Wasserdampf. Platinsalz krystallisirt in rothen Nadeln. *v. N.*

---

[1]) Monatsh. Chem. 18, 1—5. — [2]) Daselbst 15, 299.

Carl Goldschmidt. Ueber die Einwirkung von Formaldehyd auf Tetrahydrochinolin [1]). — Erwärmt man im Wasserbade in stark salzsaurer Lösung Tetrahydrochinolin, Formaldehydlösung und Eisenchlorid, so scheidet sich nach Ablauf von zehn Minuten ein grüner Farbstoff, Derivat des Triphenylmethans, ab:

$$CH\begin{cases}C_9H_{10}NCl\\C_9H_{10}NCl.\\C_9H_{10}NCl\end{cases}$$

Der Körper entsteht am Wege des Ditetrahydrochinolinmethans; er ist löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether. Färbt Seide und Baumwolle an, doch ist die Farbkraft gering. Durch Alkalien erfolgt die Abscheidung einer braunen Base. *v. N.*

Wilhelm Wislicenus. Einwirkung von Oxalester und Natriumäthylat auf Chinaldin [2]). — Eine Auflösung von Oxalester (28 g) in ätherischer Lösung des trockenen, aus (3,9 g) Natrium bereiteten Natriumäthylats versetzt man mit (25 g) Chinaldin und läfst mehrere Wochen stehen. In einer dunkelrothen gelatinösen Masse, die viel unveränderte Ausgangsmaterialien enthält, finden sich gelbe Krystallaggregate eines Natriumsalzes eingebettet, welche, vorsichtig mit Schwefelsäure zersetzt, die *Chinaldinoxalsäure*,

$$C_9H_6N\cdot CH_2\text{—}CO.COOH,$$

ergeben. Rothe Nädelchen, Zersetzung bei 170°. Löslich in Wasser, Alkohol und Eisessig, in Soda und Natronlauge und wird aus diesen alkalischen Lösungen durch Schwefelsäure gefällt. Die alkoholische Lösung wird durch Eisenchlorid braunroth gefärbt. Beim Kochen der alkalischen Lösung spaltet sie sich theilweise in Chinaldin und Oxalsäure. *v. N.*

Oechsner de Coninck. Action du tannin et de l'acide gallique sur les bases quinoléiques [3]). — Das Lepidin aus Steinkohlentheer giebt mit Tannin oder Gallussäure anfangs farblose, am Licht bald tief roth werdende Lösungen. Dasselbe beobachtet man in alkoholischen oder ätherischen Lösungen, während in wässerigen Lepidinlösungen das Tannin einen weifsen käsigen Niederschlag hervorbringt. In alkoholischen oder ätherischen farblosen Lösungen des mit Tannin versetzten Lepidins entsteht auf Zusatz von überschüssigem Wasser ein amorpher blauer

---

[1]) Chemikerzeit. 21, 243. — [2]) Ber. 30, 1479—1480. — [3]) Compt. rend. 125, 37—38.

Niederschlag. Nach allen Richtungen analoges Verhalten beobachtet man am Chinolin und Chinaldin; im Allgemeinen sind die Reactionen der Chinolinbasen gegenüber Tannin und Gallussäure den früher vom Verfasser untersuchten, den Pyridinbasen und mehreren Alkaloiden, gleich. *v. N.*

Achille Capaldi. Zur Kenntnifs der Kynurensäure[1]. — Nach den Ergebnissen der Fütterungsversuche und Analysen des Hundeharnes wird Kynurensäure nicht im Darm gebildet und von den Fäulnifsbacterien nicht verändert. *Wr.*

Achille Capaldi. Ein Verfahren zur quantitativen Bestimmung der Kynurensäure[2]. — Der Harn wird mit 50 Proc. einer 10 proc. Chlorbaryumlösung, die 5 Proc. Ammoniak enthält, vermischt, das Filtrat bis auf ein Drittel der benutzten Harnmenge eingedampft und mit Salzsäure bis zu 4 Proc. derselben versetzt. Der Niederschlag wird nach 16 bis 24 Stunden abfiltrirt, mit 1 proc. Salzsäure ausgewaschen, in ein Becherglas gespritzt und in Ammoniak gelöst. Die Lösung wird nach dem Verdampfen des Ammoniaks filtrirt und wieder mit 40 Proc. concentrirter Salzsäure versetzt. Der entstandene weifse Niederschlag wird gesammelt, getrocknet und gewogen. *Wr.*

Acridingruppe. Isochinolingruppe.

A. H. Lymn. Kaliumpercarbonat und die Oxydation der Leukobase zu Acridingelb[3]. — Die Versuche mit dem bei der Elektrolyse einer gesättigten Kaliumcarbonatlösung in der Kälte (— 10°) entstehenden *Kaliumpercarbonat*, $K_2C_2O_6$, als Oxydationsmittel zur Ueberführung der (aus m-Toluylendiamin und Formaldehyd und Eliminirung eines Moleküls Ammoniak entstehenden) Leukobase in *Acridingelb (Diamidodimethylacridin)* ergaben folgende Resultate: Kaliumpercarbonat in Gegenwart von Säuren liefert sehr gute Resultate; in Abwesenheit von Säuren wirkt dieses Salz auch gut, doch ist der Procefs weniger ökonomisch und verläuft langsamer. Wasserstoffsuperoxyd wirkt unter gleichen Bedingungen dem Percarbonat gleich, Ammoniumpersulfat giebt jedoch ein ganz differentes Product. Die Oxydation der Leukobase zu Krystallviolett mittelst Percarbonat ergab keine günstigen Resultate. *Sd.*

---

[1] Zeitschr. physiol. Chem. 23, 87—91. — [2] Daselbst, S. 92—98. — [3] Chem. Soc. Ind. J. 16, 406—408.

Badische Anilin- und Sodafabrik in Ludwigshafen a. Rh. Verfahren zur Darstellung von unsymmetrischen Diamidophenylacridinen [1]). — Condensirt man p-Amidobenzaldehyd oder dessen Alkylsubstitutionsproducte mit Alphylderivaten des m-Toluylendiamins, so entstehen keine Leukoderivate, sondern direct *Phosphine* und in den Amidogruppen alkylirte Derivate derselben. *Sd.*

H. Ferrisse in Paris. Darstellung neuer Farbstoffe. Franz. Pat. Nr. 265754 [2]). — Erhitzt man *o-p-Diamidotolylphenylmethan* (oder dessen Dimethyl- und Diäthylderivate) mit den Mono- oder Diaminen (bezw. ihren Chlorhydraten) in Gegenwart eines Oxydationsmittels, wie Arsensäure, Nitrobenzol, Eisenchlorid, Nitrotoluol oder m-Nitranilin, auf 160 bis 170°, so entstehen *gelbe Acridinfarbstoffe.* Die Darstellung des o-p-Diamidotolylphenylmethans geschieht durch Erhitzen von p-Toluidinanhydroformaldehyd, Anilinchlorhydrat und Anilin auf dem Wasserbade. *Sd.*

Amé Pictet [3]) hat seine Untersuchungen [4]) über das *Phenanthridin* in Gemeinschaft mit A. Gonset fortgesetzt. Sie berichteten zuerst über eine Synthese des Phenanthridins aus dem o-Phenylbenzaldoxim. Sie erhielten durch Erhitzen äquimolekularer Mengen von ameisensaurem Kalk und von durch Erhitzen auf 130° entwässertem o-phenylbenzoësaurem Kalk *o-Phenylbenzaldehyd*, $(C_6H_5)C_6H_4CHO$, in Gestalt einer hellgelben, über 310° siedenden Flüssigkeit. Derselbe verbindet sich mit Phenylhydrazin zu einem bei 115° schmelzenden *Hydrazon* und giebt mit Hydroxylamin ein in kleinen, glänzenden, bei 112,5° schmelzenden Nadeln krystallisirendes *Oxim.* Wird dieses Oxim mit dem vier- bis fünffachen seines Gewichtes an Chlorzink auf 280 bis 300° erhitzt, so verliert es 1 Mol. Wasser und verwandelt sich in das bei 106° schmelzende *Phenanthridin*, $C_{13}H_9N$. Ferner zeigten sie, dafs das durch Erhitzen von Fluorenon in alkoholischer Lösung mit Hydroxylaminchlorhydrat und Natronlauge leicht zu gewinnende, in gelben, bei 193° schmelzenden Blättchen krystallisirende *Oxim des Fluorenons* beim Erhitzen mit Chlorzink auf 260 bis 280° sich in das von Gräbe und Wander [5]) beschriebene, lange, farblose, bei 292° schmelzende Nadeln bildende *Phenanthridon*, $C_{13}H_9NO$, umwandelt. Ein Versuch, Phenanthridon durch Diazotirung von Anthranilanilid zu erhalten, lieferte statt dessen *Phenylphenotriazon. o-Nitrobenzanilid*, $C_6H_4(-NO_2, -CONHC_6H_5)$, wurde durch

---

[1]) Patentbl. 18, 865; D. R.-P. Nr. 94951 vom 13. April 1897. — [2]) Chemikerzeit. 21, 918. — [3]) Arch. ph. nat. [4] 3, 37. — [4]) Daselbst [3] 24, 598; 26, 370; 30, 89; [3] 32, 493; JB. f. 1889, S. 1045 f.; f. 1890, S. 1010; f. 1891, S. 932 ff. — [5]) Arch. ph. nat. [3] 29, 536.

Einwirkung von o-Nitrobenzoylchlorid auf Anilin bei Gegenwart von Natronlauge in hübschen, weifsen, bei 155° schmelzenden, in Alkohol, Chloroform und Benzol ziemlich, in Wasser sehr schwer, in Aether und Ligroin fast nicht löslichen Nadeln erhalten und durch Reduction mit Schwefelammonium in das in glänzenden, bei 131° schmelzenden, in Alkohol, Chloroform und Aether sehr leicht, in Benzol ziemlich leicht, in Wasser wenig löslichen Nadeln krystallisirende *Anthranilanilid (o-Aminobenzanilid)*, $C_6H_4(-NH_2, -CONHC_6H_5)$, übergeführt. Dieses liefert bei der Diazotirung nicht Phenanthridon, sondern *Phenylphenotriazon*, $C_{13}H_9N_3O$, in schönen, bei 150 bis 151° schmelzenden, in siedendem Wasser, Aether und Ligroin sehr schwer, in Alkohol und Benzol leichter, in Chloroform sehr leicht löslichen Nadeln. Im Weiteren zeigten die Verfasser, dafs bei der Diazotirung von o-Aminobenzoylmethylanilin Methylphenanthridon entsteht. Sie erhielten *o-Nitrobenzoylmethylanilin*, $C_6H_4[-NO_2, -CON(CH_3)C_6H_5]$, durch Erhitzen von o-Nitrobenzoylchlorid mit der berechneten Menge Methylanilin in Gegenwart von Natronlauge in weifsen, bei 94,5° schmelzenden, in siedendem Wasser wenig, in Alkohol, Benzol und Chloroform leicht, in Aether ziemlich leicht, in Ligroin schwer löslichen Nadeln. Dasselbe wurde durch Reduction mit Schwefelammonium in das in siedendem Wasser und Ligroin sehr wenig, in Alkohol, Aether, Benzol und Chloroform leicht lösliche, bei 127° schmelzende Prismen bildende *o-Aminobenzoylmethylanilin*, $C_6H_4[-NH_2, -CON(CH_3)C_6H_5]$, übergeführt, welches bei der Diazotirung in salzsaurer Lösung in das zuerst von Pictet und Patry[1]) beschriebene, in weifsen, bei 109° schmelzenden Nadeln krystallisirende *Methylphenanthridon*, $C_{14}H_{11}NO$, übergeht. Ferner wiesen die Verfasser darauf hin, dafs ebenso wie Benzylidenanilin[2]) beim Erhitzen Phenanthridin liefert, man bei der Destillation von Benzanilid *Phenanthridon*, $C_{13}H_9NO$, in den schönen, charakteristischen, bei 290 bis 291° schmelzenden Nadeln erhält. Schliefslich zeigten die Verfasser noch, dafs Benzylanilin beim Erhitzen nicht das schon von Pictet und Ankersmitt[3]) beschriebene Hydrophenanthridin, sondern fast gleiche Mengen von *Phenanthridin* und *Acridin* neben Benzol, Toluol, Benzanilid und Anilin liefert. Die Trennung des Gemisches von Phenanthridin und Acridin gelang in der Weise, dafs dasselbe mit Zinn und Salzsäure reducirt

---

[1]) Arch. ph. nat. [3] **30**, 89. — [2]) Daselbst [3] **24**, 598; JB. f. 1889, S. 1045 f.; f. 1890, S. 1010. — [3]) Arch. ph. nat. [3] **24**, 605; JB. f. 1889, S. 1045 f.; f. 1890, S. 1010.

und die Lösung mit Wasserdämpfen destillirt wurde, wobei das gebildete Hydroacridin mit den Wasserdämpfen überdestillirt, während das entstandene Hydrophenanthridin als Chlorzinndoppelsalz zurückbleibt. Dieses wurde mit Natronlauge zersetzt und das Hydrophenanthridin mit Aether extrahirt. Das Hydroacridin wurde in Eisessiglösung mit Natriumbichromat zu dem *Acridin*, $C_{13}H_9N$, vom Schmelzp. 106° und das Hydrophenanthridin in alkalischer Lösung mit Kaliumpermanganat zu dem *Phenanthridin*, $C_{13}H_9O$, vom Schmelzp. 109° oxydirt. *Wt.*

Ad. Claus und O. Kafsner. Ueber die Alkylate des Papaverins[1]). Die aus dem Papaverinbromäthylat durch Umsetzung mit Alkali entstehende Aethylidenbase geht beim Schütteln ihrer ätherischen Lösung mit Wasser leicht in die Aethyloxydhydratbase über, doch gelingt es nicht, diese in fester Form zu erhalten. Dagegen ist es gelungen, mittelst der entsprechenden Derivate gewisser anderer Alkylate des Papaverins die Zusammensetzung beider Classen von quaternären Ammoniumbasen zu ermitteln. Für die Verseifung der Papaverinalkylate sind folgende Beobachtungen wichtig: 1. Die Alkylate reagiren je nach den in ihnen enthaltenen Alkylresten bei der Verseifung verschieden und sind demgemäfs auch verschieden beständig. 2. Die Ammoniumhydroxyde werden bequem und sicher krystallisirt erhalten, wenn zur Verseifung nur ein möglichst geringer Ueberschufs von Alkali verwendet und die ätherische Lösung der Alkylidenbase mit trockenem Aether versetzt wird. 3. Die Alkylidenbasen nehmen bei Einwirkung von verdünntem Alkohol anstatt Wasser Alkohol auf und gehen in die Aethoxy-Alkylate über, die auf Zusatz von wasserfreiem Aether krystallinisch gefällt werden; freies Alkali führt auch diese Verbindungen sofort in die Alkylidenbasen über. Die Papaverinäthylidenbase, sowie die Methylenbase werden im Zustande gelber bis röthlicher Oele erhalten, die nicht krystallisiren. Durch Verseifen des Chlorbenzylates des Papaverins entsteht leicht als krystallinischer Niederschlag die Base *Benzyliden-Papaverinium*, $C_{20}H_{21}O_4{\equiv}N{=}CH{-}C_6H_5$. Diese wird nur in geringer Menge von Wasser zu einer alkalisch reagirenden Flüssigkeit gelöst, welche unzweifelhaft die *Papaverinbenzylhydroxyd*-Base enthält; diese kann durch absoluten Aether in kleinen farblosen Kryställchen abgeschieden werden, welche sehr wenig beständig sind. Beim Verdampfen einer Lösung des Benzylidenpapaveriniums scheidet sich in farblosen Krystallen ein durch Oxydation ent-

[1]) J. pr. Chem. [N. F.] 56, 321—345.

standenes Zersetzungsproduct von der Zusammensetzung $C_{14}H_{15}NO_3$ aus. Das *Propyliden-Papaverinium* wurde nur als gelbbräunliches Oel gewonnen; das *Propylpapaveriniumoxydhydrat* wird schwierig in Form farbloser Kryställchen erhalten, es wurde noch das *Propylpapaveriniumäthylalkoholat* und das *Papaverinpropylchlorid* dargestellt. Weiter wurden die Pyrochromatalkylate und die Sulfatalkylate des Papaverins untersucht; Barythydrat zersetzt dieselben leicht und glatt, es entstehen dabei nur die Alkylidenbasen, während durch Einwirkung von Bleihydroxyd die quaternären Ammoniumhydroxydbasen abgeschieden werden. Wie aus dem Papaverin durch Erhitzen mit Jodwasserstoff das *Papaverolin* entsteht, so gelingt es auch, in den Halogenalkylaten die vier Methoxygruppen des Papaverins zu verseifen und deren Methylreste gegen Wasserstoff auszutauschen, ohne die additionellen Alkylatverbindungen zu stören. So wurden dargestellt: *Papaverolinchlorbenzylat*, *Papaverolinchlormethylat*, *Papaverolinchloräthylat*, *Papaverolinbrompropylat* und *Papaverolinjodmethylat*. *Ld.*

Oxazine. Thiazine. Diazine. Schwefelhaltige Farbstoffe.

F. Kehrmann und E. Gauhe. Ueber einige Nitro- und Aminoderivate des Phenonaphtoxazons[1]). — Es wurden Aminoderivate des Phenonaphtoxazons hergestellt, um den Einfluſs der Stellung der Aminogruppen auf die tinctoriellen Eigenschaften des Phenonaphtoxazons kennen zu lernen. Hierbei diente zur Ortsbezeichnung der Substituenten das Schema:

9 8 10 N 1 7 2 O 3 5 O 4

2-Nitrophenonaphtoxazon, aus dem 5-Nitro-1-amino-2-phenol (welches süſs schmeckt) und Oxynaphtochinon in Gegenwart von Essigsäure gewonnen[2]) und aus Eisessig umkrystallisirt, bildet gelbbraune Nädelchen oder Blättchen vom Schmelzp. 246 bis 247°, welche in Wasser und Laugen unlöslich, in Alkohol und Aether schwer löslich und in Benzol und Eisessig mit gelber Farbe gut löslich sind. Die Lösungen zeigen keine Fluorescenz. Concentrirte Schwefel-

[1]) Ber. 30, 2130—2133. — [2]) JB. f. 1893, S. 1835.

säure löst die Substanz mit braunrother Farbe auf. — *2-Aminophenonaphtoxazon* wurde aus dem vorher beschriebenen Nitroderivat durch Reduction mit Zinnchlorür und Oxydation des Leukoaminokörpers mit Luft gewonnen. Aus Benzolalkohol umkrystallisirt, bildet diese Substanz schwarzviolette, schwach metallisch glänzende Nädelchen vom Schmelzp. 255 bis 256°, welche in Wasser und Laugen unlöslich, in Benzol und Alkohol mit rothvioletter Farbe schwer löslich und in heifsen verdünnten Mineralsäuren unter Salzbildung mit gelber Farbe löslich sind. In Schwefelsäure löst sich die Substanz mit violettstichig braunrother Farbe. — Das *Anilid aus Oxynaphtochinon und 5-Nitro-1-amino-2-phenol*, $C_{16}H_{10}N_2O_5$, welches das Hauptproduct bei der Gewinnung des 2-Nitrophenonaphtoxazons bildet und von diesem durch Auflösen in Natriumcarbonatlösung getrennt wird, krystallisirt aus Eisessig in langen rothen Nadeln vom Zersetzungspunkt 240°. Kochende Alkalilaugen zerlegen diese Substanz in ihre Componenten. Die Natriumverbindung bildet fast schwarze Nädelchen, welche in einer concentrirten Natriumcarbonatlösung wenig löslich sind. — *3-Nitrophenonaphtoxazon* wurde aus Oxynaphtochinon und 4-Nitro-1-amino-2-phenol wie das vorher beschriebene Isomere neben dem entsprechenden Anilid erhalten. Es bildet messingglänzende Nädelchen vom Schmelzp. 253 bis 254°, welche ähnliche Lösungsverhältnisse zeigen wie der isomere Körper. Die Lösungen zeigen grünlichgelbe Fluorescenz. Schwefelsäure löst die Substanz mit dunkel rothbrauner Farbe auf. Das aus diesem Nitrokörper erhaltene *3-Aminophenonaphtoxazon* bildet grüne, metallisch glänzende Nädelchen, welche sich bei 280° zersetzen, ohne zu schmelzen. In heifsen verdünnten Mineralsäuren löst sich dieses Amin mit blauvioletter Farbe und starker purpurrother Fluorescenz unter Salzbildung. Auch die Lösungen in Benzol-Alkohol zeigen zinnoberrothe Fluorescenz. Schwefelsäure löst das Amin mit rothbrauner Farbe auf. — Das *Anilid aus Oxynaphtochinon und 4-Nitro-1-amino-2-phenol* krystallisirt aus heifsem Eisessig in violetten Blättchen, welche sich, ohne zu schmelzen, bei 270° zersetzen. Das Verhalten ist ähnlich der isomeren Verbindung. — *x-Nitrophenonaphtoxazon*, durch Nitriren von Phenonaphtoxazon mit warmer concentrirter Salpetersäure erhalten, bildet, aus Eisessig umkrystallisirt, braungelbe Nädelchen vom Schmelzp. 234 bis 235°. Englische Schwefelsäure löst diese Substanz mit violettrother Farbe. Das diesem Nitrokörper entsprechende *x-Aminophenonaphtoxazon* bildet dunkelrothe Nädelchen vom Schmelzp. 211 bis 212°, welche sich in Benzolalkohol mit violettrother Farbe, in verdünnten heifsen Mineral-

säuren mit gelblichgrüner Farbe ohne Fluorescenzerscheinung auflösen. Schwefelsäure löst das Amin mit blutrother Farbe auf. — Das *Anilid aus Oxynaphtochinon und 6-Nitro-1-amino-4-phenol* wurde bei dem vergeblichen Versuch erhalten, ein entsprechendes Oxazonderivat zu gewinnen. Es krystallisirt aus Eisessig in hellrothen Blättchen und wird bereits durch kalte Sodalösung in die Componenten zerlegt. *Sd.*

L. Durand, Huguenin und Co., Chemische Fabrik in Hüningen i. E. Verfahren zur Darstellung grüner beizenfärbender Oxazinfarbstoffe. D. R.-P. Nr. 92016[1]). — Nach dem Verfahren des Patentes Nr. 86415[2]) kann man auch Nitrogruppen in die Halogenderivate des *Anilidooxazins* oder deren Sulfosäuren einführen. Zu den *nitrirten Anilidooxazinderivaten* kann man auch gelangen, wenn man auf das Condensationsproduct von Nitrosodimethylanilin und Tanninanilid m-Nitranilin einwirken läfst. Die Sulfosäure dieses Nitrokörpers färbt chromirte Wolle grünstichig blau. *Sd.*

Als ein Derivat des Phenmorpholins fassen R. Störmer und H. Brockerhof[3]) die Verbindung auf, die sie bei der Reduction des o-Nitrophenacetols unter geeigneten Bedingungen erhielten. Letzteres bildet sich beim Erhitzen von o-Nitrophenolkalium mit Chloraceton in Acetonlösung, $NO_2-C_6H_4-OK + ClCH_2-CO-CH_3 = KCl + NO_2-C_6H_4-O-CH_2-CO-CH_3$, und krystallisirt aus Wasser in fast farblosen Nadeln vom Schmelzp. 69°; es ist mit Wasserdampf nicht flüchtig. Die alkoholische Lösung dieses Phenyläthers lieferte bei der Behandlung mit Zinn und Salzsäure neben geringen Mengen einer festen Base von unbekannter Constitution ein öliges Reductionsproduct der Zusammensetzung $C_9H_{11}NO$, dem folgende Formel zugeschrieben wird:

O
CH₂
CH—CH₃
NH

1-Methylphenmorpholin.

Die Base siedet unter 24 mm Druck bei 150 bis 152° und unterscheidet sich von dem bekannten Phenmorpholin resp. n-Methylphenmorpholin[4]), die beide ganz aufserordentlich empfindlich sind gegen Luft und Licht und sich sehr bald roth färben, durch seine

[1]) Patentbl. 18, 378. — [2]) Daselbst 17, 364. — [3]) Ber. 30, 1631—1643. — [4]) Vgl. Löffler, Inaug.-Dissert., Jena 1894.

relative Beständigkeit. Auch die beschriebenen Derivate des 1-Methylphenmorpholins, besonders die Acetyl-, Benzoylverbindung und der Phenylthioharnstoff haben angenehmere Eigenschaften als die entsprechenden öligen Phenmorpholinabkömmlinge. *Dd.*

W. H. Claus und A. Rée in Manchester. Farbstoffe. Eng. Pat. Nr. 2705 vom 6. Februar 1896 [1]). — Läfst man *Gallocyanin* mit Anilin gemischt mehrere Stunden stehen, so bildet sich ein *Additionsproduct.* Man entfernt den Ueberschufs von Anilin aus demselben durch Behandeln mit Holzgeist und durch Pressen. In eine zum Färben oder Drucken geeignete Form kann dieses neue Product auf folgende Weise übergeführt werden: Man erwärmt dasselbe mit Schwefelsäure auf 70°, trägt dann in Wasser ein und verwandelt das Reactionsproduct in ein Alkalisalz; oder man verwandelt das Additionsproduct durch Auflösen in Schwefelsäure und Fällen mit Wasser in eine zum Drucken geeignete Paste; oder endlich, man suspendirt das Additionsproduct in Wasser und behandelt successive mit Ammoniak und Natriumdisulfit. *Sd.*

M. Kahan. Zur Kenntnifs des Diacetonalkamins [2]). — Die Arbeit schliefst sich an Untersuchungen von Gabriel an [3]). Als Ausgangsmaterial diente das von Heintz [4]) dargestellte Diacetonalkamin, $(CH_3)_2.C(NH_2).CH_2CH(OH).CH_3$ (2-Amino-2-methyl-4-oxypentan), dessen Gewinnung der Verfasser wie folgt modificirte: Die aus (50 g) Diacetonaminoxalat durch Alkalisiren und Ausäthern gewonnene Base wurde mit (ca. 400 ccm) Wasser und der dreifach theoretisch berechneten Menge 2 proc. Natriumamalgams zwei Tage stehen gelassen. Die mit Salzsäure neutralisirte Flüssigkeit wurde von einem gelben unlöslichen Oel abfiltrirt und nach Alkalisiren des Filtrates das Alkamin mit Dampf abgeblasen. Es sott von 174 bis 179°. Durch Erhitzen im Rohr mit concentrirter Brom- resp. Chlorwasserstoffsäure auf 100 resp. 120° entstehen aus diesem Oxyamin Salze der halogenirten Amine: *Bromwasserstoffsaures γ-Bromhexylamin*, $(CH_3)_2C(NH_2).CH_2.CHBr.CH_3.HBr$, ist in Alkohol, Aether und Wasser sehr löslich, krystallisirt aus trockenem Amylalkohol oder Benzol, Schmelzp. 160 bis 161°; giebt mit Natriumpikratlösung versetzt gelbe Blättchen des *Pikrats*, Schmelzp. 157°. *Salzsaures γ-Chlorhexylamin* war syrupförmig. *Pikrat*, Schmelzp. 157°. *μ-Phenyl-α-dimethyl-γ-methyl-pentoxazolin*,

$$\begin{array}{l} \quad\quad\quad\; CH_2-CH(CH_3).O \\ \quad\quad\quad\;\; | \quad\quad\quad\quad\quad\;\; | \\ (CH_3)_2{=}C\text{———}N{=\!=\!=}C-C_6H_5 \end{array},$$

[1]) Chemikerzeit. 21, 567; Chem. Soc. Ind. J. 16, 40. — [2]) Ber. 30, 1318—1326. — [3]) Ber. 27, 3510. — [4]) JB. f. 1878, S. 444.

entsteht aus γ-Bromhexylaminbromhydrat durch Einwirkung von Benzoylchlorid und Natronlauge und Uebertreiben des Reactionsproductes mit Dampf. Blätterige Krystalle, Schmelzp. 32°. Pikrat, gelbe, schief abgeschnittene Säulen, Schmelzp. 162,5 bis 164°. Platinsalz, $(C_{13}H_{17}NO)_2 . H_2PtCl_6$, röthliche, in Wasser wenig lösliche Blättchen. — Durch Erhitzen des γ-Bromhexylaminbromhydrats mit Thiobenzamid im Reagenzrohr auf ca. 127° (zwei Stunden lang), Auflösen in angesäuertem Wasser, Filtriren und Abblasen der Verunreinigungen im Dampfstrom, schliefslich Alkalisiren und nochmaligem Destilliren im Dampfstrom entsteht *μ-Phenyl-α-dimethyl-γ-methylpenthiazolin*,

$$\begin{array}{ccc} & CH_2-CH(CH_3).S & \\ & | \qquad\qquad | & \\ (CH_3)_2=C & -N= & C-C_6H_5 \end{array}.$$

Rhombische Tafeln, Schmelzp. 34°. Pikrat, gelbe Rhomboëder, Schmelzp. 152°. Platinsalz in Wasser ziemlich schwer löslich, Zersetzungspunkt 223°. — Schüttelt man das Bromhexylaminbromhydrat in wässeriger Lösung mit Schwefelkohlenstoff und Natronlauge, so entsteht *μ-Mercapto-α-dimethyl-γ-methylpenthiazolin*,

$$\begin{array}{ccc} & CH_2-CH(CH_3)-S & \\ & | \qquad\qquad | & \\ (CH_3)_2=C & -N= & C.SH \end{array}.$$

Säulen, Schmelzp. 180°. Unlöslich in kalter verdünnter Salzsäure und in Wasser, löslich in Alkohol und fixem Alkali. Erhitzt man kurze Zeit unter Rückflufs 1 g dieses Körpers in Holzgeist mit 3 bis 4 ccm einer Lösung von 2 g Natrium in 25 ccm Methylalkohol und überschüssigem Methyljodid, so entsteht ein *Methyläther*,

$$\begin{array}{ccc} & CH_2-CH(CH_3)-S & \\ & | \qquad\qquad | & \\ (CH_3)_2=C & -N= & C.SCH_3 \end{array},$$

der aus der alkalisirten Reactionsmasse durch Dampfstrom entfernt in öligem Zustande verbleibt. Siedep. 240° (761,5 mm). Pikrat, $C_8H_{15}S_2N . C_6H_2(NO_2)_3OH$, Schmelzp. 131°. Platinsalz, $(C_8H_{15}S_2N)_2 . H_2PtCl_6$, rothe, in Wasser schwer lösliche Kryställchen, Zersetzungsp. 190°. — Obiges Trimethylmercaptopenthiazolin läfst sich durch Chlor zu *Amidohexansulfosäure*, $(CH_3)_2 . C(NH_2) . CH_2 . CH(CH_3) . SO_3H$, oxydiren. Die gleichzeitig gebildete Schwefelsäure mufs durch Baryumcarbonat entfernt werden, zur Syrupsdicke eingedampftes Filtrat wird in Alkohol gelöst und mit Aether gefällt. Feine Kryställchen, die bei 310° noch nicht schmelzen. — Auf anderem, von Söderbaum und Widmann[1]), Paal und

[1]) JB. f. 1889, S. 1364; Ber. 28, 1897.

Vanvolxem[1]) vorgezeichnetem Wege hat der Verfasser noch folgende Derivate aus Diacetonalkamin selbst dargestellt: Durch Einwirkung von Phenylsenföl: *Oxyhexylphenylthioharnstoff*,

$$\begin{array}{l} CH_2 . CH(CH_3)OH \\ | \\ C(CH_3)_2 . NH . CS . NH . C_6H_5 \end{array} .$$

Aus Alkohol schneeweifse Krystalle, Schmelzp. 163 bis 164°. Durch Erhitzen mit concentrirter Salzsäure im Rohr auf 100° liefert der Körper den *N-Phenyl-hexylen-ψ-thioharnstoff*,

$$\begin{array}{l} \quad\quad CH_2—CH(CH_3)—S \\ \quad\quad | \quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad | \\ (CH_3)_2C———N=====C—NH . C_6H_5 \end{array} ;$$

in Wasser unlösliche Kryställchen, Schmelzp. 147 bis 148°. Löslich in Alkohol, bläut rothes Lackmuspapier. Platinsalz, $(C_{18}H_{13}N_3S)_2H_2 . PtCl_6$, ist rothgelb, in Wasser ziemlich schwer löslich, Zersetzungspunkt 202°. — Analog unter Anwendung von Aethylsenföl dargestellter *Oxyhexyläthylthioharnstoff*,

$$\begin{array}{l} CH_2—CH(CH_3) . OH \\ | \\ C(CH_3)_2—NH . CS . NH . C_2H_5 \end{array} ,$$

schmilzt bei 198,5°, löst sich in concentrirter Salzsäure, heifsem Alkohol, Benzol und Essigäther, schwer in Wasser. *N-Aethyl-hexylen-ψ-thioharnstoff*,

$$\begin{array}{l} \quad\quad\quad CH_2—CH(CH_3)—S \\ \quad\quad\quad | \quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad | \\ (CH_3)_2=C———N=====C . NH . C_2H_5 \end{array} ,$$

war syrupös. Pikrat, Schmelzp. 156 bis 157°. Platinsalz, $(C_9H_{18}N_2S)_2 H_2PtCl_6$, braungelb, krystallinisch, in Wasser schwer löslich, Zersetzungspunkt 190°. *v. N.*

Heinrich Kippenberg. Beitrag zur Kenntnifs der Phenpenthiazole[2]). — In Anschlufs an die Untersuchungen von Gabriel und Posner[3]) beschreibt der Verfasser folgende neue Phenpenthiazole: *μ-p-Tolylphenpenthiazol*,

$$C_6H_4\left\langle\begin{array}{l} CH_2—S \\ \quad\quad\quad | \\ N=====C—C_7H_7 \end{array}\right. ,$$

aus o-Amidobenzylchloridchlorhydrat und p-Toluylsäurethiamid bei 180°. Hellgelbe Nädelchen, Schmelzp. 109 bis 110°. In organischen Solventien, mit Ausnahme von Ligroin, leicht löslich. Löslich in Salzsäure, daraus fällbar durch viel Wasser. Pikrat, orangefarbene Nadeln, Schmelzp. 156 bis 157°. *μ-o-Tolylphenpenthiazol*, aus viel Alkohol schwach gelbe, rautenförmige Blättchen.

[1]) Ber. 27, 2413. — [2]) Ber. 30, 1141—1147. — [3]) Ber. 27, 3518 u. 3523.

Schmelzp. 54,5 bis 56°. Diese beiden Thiazole besitzen Blumengeruch. *μ-p-Methoxyphenylphenpenthiazol*,

$$C_6H_4\left\langle\begin{array}{l}CH_2 . S \\ \quad\quad | \\ N{=\!=}C{-}C_6H_4 . OCH_3\end{array}\right.,$$

aus Amidobenzylchloridchlorhydrat und Anissäurethiamid. Schmelzp. 124,5°. Chlorhydrat schmilzt unter Gasentwickelung bei 212°. *μ-Aethylphenpenthiazol*,

$$C_6H_4\left\langle\begin{array}{l}CH_2{-}S \\ \quad\quad | \\ N{=\!=}C . C_2H_5\end{array}\right.,$$

entsteht im Wasserbade aus Thiopropionamid und o-Amidobenzylbromidbromhydrat und wird durch Destillation im Wasserdampfstrom gereinigt; zweckmäſsiger aus (8 g) Amidobenzylalkohol und (20 g) Propionsäureanhydrid und daraufhin (6 g) Phosphorpentasulfid. Die zähe Reactionsmasse wird nach Alkalisiren mit Wasserdampf behandelt; mit Aether ausgezogenes Oel scheidet nach längerem Stehen geringe Mengen eines festen, in Nadeln, Schmelzp. 190 bis 191°, krystallisirenden Körpers ab (A), während das Thiazol als Oel zurückbleibt. Siedep. 270 bis 272° (Bst. 758 mm). Bromhydrat, $C_{10}H_{11}NS.HBr$, rhombische Täfelchen, Schmelzp. 180 bis 181°. Pikrat, gelbrothe Prismen, Schmelzp. 135 bis 136°. Platinsalz, $(C_{10}H_{12}NSCl)_2PtCl_4$, mikroskopisch kurze Prismen. Der Körper (A) konnte auch aus Penthiazol bei 100° erhalten werden: $2 C_{10}H_{11}NS + H_2O + O = C_{20}H_{24}O_2N_2S_2$, unter intermediärer Bildung des Mercaptans:

$$C_6H_4<\begin{array}{l}CH_2SH \\ NH.CO.C_2H_5\end{array} \longrightarrow O \longrightarrow (C_2H_5.CO.NH.C_6H_4.CH_2.S{-})_2.$$

Dieses *o-Propionamidobenzyldisulfid* konnte auch aus o-Amidobenzyldisulfid und Propionsäureanhydrid dargestellt werden. Es löst sich leicht in Benzol, Aceton und Eisessig, ziemlich schwer in Ligroin und heiſsem Alkohol, gar nicht in Wasser. Gegen Säuren und Basen indifferent. *μ-Propylphenpenthiazol* bildet sich durch Einwirkung von Buttersäureanhydrid (25 g) auf Amidobenzylalkohol (10 g). Abdestilliren des überschüssigen Anhydrids, Erhitzen mit Schwefelphosphor, Uebersättigen mit Kali und Destillation mit Wasserdampf. Gelbes Oel, Siedep. 282 bis 284° (27 mm). Mit Chlor- und Bromwasserstoffsäure, mit Platin- und Goldchlorid entstehen Salze; sein Pikrat krystallisirt in Nadeln. Schmelzp. 142 bis 143°. *v. N.*

Oskar Unger. Ueber Derivate des Benzoparathiazins[1]. —

[1]) Ber. 30, 607—610.

Während das Dibenzoparathiazin oder Thiodiphenylamin wohl bekannt ist, sind Abkömmlinge des Monobenzoparathiazins bisher nicht dargestellt worden; Verfasser hat daher solche Körper bereitet. o-Aminothiophenol vereinigt sich mit Bromessigsäure in Alkohol zu Ketodihydrobenzoparathiazin:

$$C_6H_4\langle{}^{NH_2}_{SH} + {}^{COOH}_{CH_2Br} \longrightarrow C_6H_4\langle{}^{NH-CO}_{S-CH_2}.$$

Der Körper bildet weifse Nadeln vom Schmelzp. 179°, löst sich in concentrirter Salzsäure und wird durch Wasser wieder ausgefällt. Bromacetylbromid und o-Aminothiophenol liefern eine Base $C_{14}H_{12}N_2S_2$ (?) vom Schmelzp. 88 bis 89°; es sind demnach 2 Mol. Aminothiophenol mit 1 Mol. Bromacetylbromid in Reaction getreten. Aus o-Aminothiophenol und ω-Bromacetophenon wurde ein Körper gewonnen, dessen Analysen auf die Formel $C_{14}H_{13}NS$ eines Phenylbenzoparathiazins hindeuten; der Körper ist unlöslich in den meisten Lösungsmitteln; aus einem Gemisch von Nitrobenzol und Alkohol konnte er nur unter theilweiser Zersetzung umkrystallisirt werden; die Krystalle, gelbe Würfelchen, schmelzen bei 233°. Aus Aethylenbromid und o-Aminothiophenol wurde beim Erhitzen mit verdünnter Salzsäure auf 150 bis 160° o-Aminothiophenolbromäthyläther, $C_6H_4(NH_2)S.CH_2CH_2Br$, erhalten. Die Untersuchung wird fortgesetzt. *Schr.*

Oskar Unger und G. Graff. Ueber die Einwirkung α-bromirter Säuren und Ketone auf o-Aminothiophenol [1]). — Verfasser theilen Weiteres [2]) über Darstellung von Körpern aus der Benzoparathiazingruppe mit. Ketodihydrobenzoparathiazin,

$$C_6H_4\langle{}^{S-CH_2}_{NH-CO},$$

welches früher aus o-Aminothiophenol und Bromessigsäure erhalten wurde, entsteht auch aus Chloressigester und Aminothiophenol. Es wird durch Kalilauge zu o-aminophenylthioglycolsaurem Kalium, $C_6H_4(NH_2)S.CH_2COOK$, gespalten, ebenso bewirkt Natriumnitrit in der salzsauren Lösung Spaltung, indem wahrscheinlich das Diazochlorid der o-Aminophenylthioglycolsäure entsteht. Bei der Behandlung mit Kupfer-Zink liefert das Ketodihydrobenzoparathiazin in geringer Menge Indol, eine Reaction, welche in der Bildung des Carbazols aus Thiodiphenylamin ein Analogon hat. α-Methyl- und α-Aethylketodihydrobenzoparathiazin, Schmelzp. 128° und 105 bis 106°, wurden aus α-Aminothiophenol

[1]) Ber. 30, 2389—2399. — [2]) Vorstehendes Referat.

und α-Brompropionsäure bezw. α-Brombuttersäure gewonnen; ebenso entsteht α-Phenylketodihydrobenzoparathiazin, Schmelzp. 204°, mit Phenylbromessigsäure. Das früher (s. o.) bereits beschriebene β-Phenylbenzoparathiazin wurde durch Umkrystallisiren aus Epichlorhydrin rein dargestellt, es schmilzt bei 233°. Aus Aminothiophenol und α-Chloracetessigester wurde ein bei 145° schmelzendes Condensationsproduct erhalten, welches vielleicht der Formel

$$C_6H_4\left\langle\begin{array}{l}S-CH.CO_2C_2H_5\\ N=C.CH_3\end{array}\right.$$

entspricht, indessen sehr leicht wieder in seine Componenten spaltbar ist. Das früher beschriebene Condensationsproduct von Bromacetylbromid und o-Aminothiophenol ist wahrscheinlich ein Benzothiazolderivat von der Formel

$$C_6H_4<^{S}_{N}>C.CH_2.S.C_6H_4.NH_2,$$

da es durch Oxydation mit Kaliumpermanganat Benzothiazol liefert. *Wy.*

A. G. Green und A. R. Wahl in Manchester. Herstellung neuer Baumwollfarbstoffe (Gelb-Orange). Engl. Pat. Nr. 12922 vom 11. Juni 1896[1]). — Diese *Farbstoffe* entstehen beim Erhitzen eines Gemenges von p-Nitrotoluolsulfosäure und Dehydrothio-p-toluidinsulfonat mit Natronlauge (24 Proc. NaOH) während drei bis vier Stunden auf 90 bis 100°. Der Farbstoff ist leichter löslich als *Curcumin*, und wird aus wässeriger Lösung durch verdünnte Salzsäure gefällt. Wird dieser Farbstoff mit Traubenzucker und Natronlauge erwärmt, bis eine gezogene Probe sich in concentrirter Schwefelsäure mit blauer Farbe löst, so bildet sich ein neuer *orangebrauner Farbstoff*, welcher in Wasser löslich ist und zum Unterschiede von *Mikado-Orange* aus der wässerigen Lösung durch verdünnte Säuren gefällt wird. Diese Farbstoffe färben ungebeizte Baumwolle alkali- und säureecht an. *Sd.*

H. R. Vidal. Darstellung von Paradioxythiazin [Franz. Pat. Nr. 264510][2]). Beim Erhitzen von p-Amidophenol mit Schwefel bildet sich p-Dioxydibenzothiazin,

$$(OH)C_6H_3<^{S}_{NH}>C_6H_3(OH),$$

das bei dieser Reaction entwickelte Ammoniak wirkt indessen weiter und liefert unter Condensation zweier Moleküle p-Dioxydibenzo-

[1]) Chem. Soc. Ind. J. **16**, 531; Chemikerzeit. 21, 641. — [2]) Chemikerzeit. 21, 653.

thiazin: p-Dioxytetrabenzotrithiazin. Läfst man hingegen Schwefel auf gleiche Theile p-Amidophenol und Hydrochinon einwirken, so führt das aus dem p-Amidophenol entwickelte Ammoniak im Verein mit dem Schwefel auch das Hydrochinon in p-Dioxydibenzothiazin über, so dafs eine gute Ausbeute an diesem Körper erzielt wird. Unter analogen Bedingungen wird p-Amidooxydibenzothiazin aus gleichen Theilen p-Amidophenol, Hydrochinon und p-Phenylendiamin gewonnen. *Wy.*

R. Vidal. Neue substantive, schwefelhaltige Farbstoffe[1]. — Im Monat Juli 1893 nahm Vidal ein Patent auf die Herstellung substantiver schwarzer Baumwollfarbstoffe durch Einwirkung von Schwefel und Ammoniak auf Hydrochinon. Nach den nun gegebenen Erläuterungen geht die Reaction hierbei in zwei Phasen vor sich; in der ersten bildet sich *p-Dioxythiazin* (I.), in der zweiten wird aus dem ersten Product unter weiterer Einwirkung von Ammoniak und Schwefel *p-Dioxytetraphenotrithiazin* (II.) hervorgebracht:

I. II.

Später hat die Société des matières colorantes de Saint-Denis solche schwarze Farbstoffe durch Einwirkung von Schwefel auf p-Amidophenol erhalten. Es ist nun höchst wahrscheinlich, dafs hier dieselben Körper entstehen, wie bei der Einwirkung von Schwefel und Ammoniak auf Hydrochinon. Folgende Versuche bestätigen diese Ansicht und die Constitution der schwarzen Farbstoffe: 1. Erhitzt man p-Amidophenol mit Schwefel allein, so erhält man wenig p-Dioxythiazin (*Thionol*) und viel Farbstoff. Ersetzt man bei dieser Reaction die Hälfte des p-Amidophenols durch die äquivalente Menge Hydrochinon, so bekommt man nur Thionol. 2. p-Phenylendiamin und p-Amidophenol, in gleichen Mengen mit Schwefel erhitzt, liefern *Thionolin* und hauptsächlichst ein *Condensationsproduct von Thionin und Thionolin*, welches vom Thionol- und Thioninschwarz sich unterscheidet. Thionolin condensirt sich aber mit Schwefel zum *Thionolschwarz*. 3. Hydrochinon liefert weder mit Schwefel allein, noch mit Ammoniak

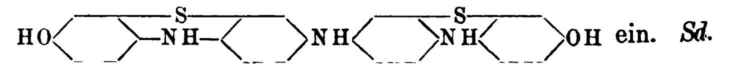
[1] Monit. scientif. [4] 11, 655—657.

allein das gewünschte Product. Die Bildung von Thiazinen findet nur dann statt, wenn die zwei Orthostellungen, an welchen die Condensation eintreten soll, frei sind. *Sd.*

H. R. Vidal in Paris. Herstellung von blauen bis schwarzen Farbstoffen. Engl. Pat. Nr. 13093 vom 3. Juni 1896 [1]). — Wirkt Schwefel auf p-Amidophenol, so bildet sich *p-Dihydroxythiazin*; ist jedoch noch Ammoniak zugegen, so entsteht durch weitere Condensation *p-Dihydroxytetraphenotrithiazin*:

NH — S — NH — S — NH — S; OH ... OH

Dasselbe Product entsteht bei der Einwirkung von Schwefel und Ammoniak auf Hydrochinon. Analoge Producte werden ferner bei der Einwirkung von Schwefel auf *p-Diamidotriazin* oder *p-Hydroxyamidothiazin* erhalten; in diesen treten nur an Stelle der Hydroxylgruppen zum Theil oder vollständig Amidogruppen ein. Bei diesem Verfahren wird als Ammoniak lieferndes Mittel Phospham (PN_2H) benutzt. Die *Farbstoffe* werden auch erhalten bei der Einwirkung von Schwefel auf p-Diamidodiphenylamin oder p-Hydroxyamidodiphenylamin, oder bei der Einwirkung von Schwefel und Ammoniak auf p-Dihydroxydiphenylamin oder p-Hydroxyamidodiphenylamin. Phospham allein wirkt auf p-Dihydroxythiazin unter Bildung der Substanz



ein. *Sd.*

H. R. Vidal. Farbstoffe (Baumwollschwarz). Engl. Pat. Nr. 16449 vom 24. Juli 1896 [2]). — Nicht nur Disubstitutionsproducte, sondern auch trisubstituirte Benzole oder Naphtaline, wie Diamidophenol und Diamidonaphtol, liefern beim Erhitzen mit Schwefel (und Schwefelalkalien) *Farbstoffe*. Man kann auch von den Dinitroderivaten ausgehen, diese mittelst Schwefelalkalien reduciren und dann mit Schwefel erhitzen. *Sd.*

H. R. Vidal in Paris. Verbesserungen in der Herstellung von geschwefelten Farbstoffen (Schwarz, Schwarzbraun). Engl. Pat. Nr. 18489 vom 20. August 1896 [3]). — Verschiedene Metaderivate des Benzols geben beim Erhitzen mit Schwefel, oder Schwefel und Ammoniak, allein oder in Gegenwart von Alkalisulfiden *Farbstoffe*,

[1]) Chem. Soc. Ind. J. 16, 734. — [2]) Daselbst, S. 608. — [3]) Daselbst, S. 437.

welche die vegetabilische Faser schwarz bis schwarzbraun färben. Von Benzolderivaten kommen in Betracht die dihydroxylirten, amidohydroxylirten, diamidirten, triamidirten, dann die geschwefelten, wie m-Oxythiodiphenylamin (*Sulfaminol*) und Thioresorcin, und endlich Chrysoidin und Bismarckbraun. *Sd.*

Vidal. Herstellung von Farbstoffen, welche ohne Beize färben. Franz. Pat. Nr. 231188 [1]). — Die Farbstoffe werden erhalten: 1. Durch Einwirkung von Schwefel auf die p-Diamidothiazine oder auf Mischungen, aus welchen sie entstehen können, allein oder in Gegenwart von Amidophenol oder p-Phenylendiamin; 2. durch Einwirkung von Schwefel und Ammoniak oder Phospham auf die p-Diamidothiazine; 3. durch Einwirkung von Schwefel und Ammoniak auf p-Dioxyphenyl, Oxyamidodiphenyl oder Diamidodiphenylamin; 4. durch Einwirkung von Schwefel oder Schwefelnatrium auf p-Nitrooxyazobenzol; 5. durch Einwirkung von Schwefel und Ammoniak auf p-Amidophenol. Beispielsweise werden 3 kg Schwefelnatrium mit 1,840 kg Dinitrophenol auf 140° erhitzt und nach der Reaction 350 g Schwefel zugefügt. *Sd.*

R. Vidal in Paris. Verfahren zur Darstellung substantiver schwarzer Farbstoffe. D. R.-P. Nr. 91719 [2]). — In dem in der Patentschrift Nr. 84632 [3]) beschriebenen Verfahren kann man mit Vortheil die dihydroxylirten Benzolderivate durch Dioxyderivate oder Chinone der Naphtalinreihe ersetzen. Die entstehenden *Farbstoffe* färben ungebeizte Baumwolle schwarzgrün an; die Färbungen werden, mit Eisenchlorid oder Kaliumdichromat fixirt, schwarz oder schwarzblau. *Sd.*

Société anonyme des matières colorantes et produits chimiques de St. Denis in Paris. Verfahren zur Darstellung von zum Drucken geeigneten Verbindungen aus Schwefelfarbstoffen und Alkalisulfiten. D. R.-P. Nr. 91720 [4]). — Die im Patente Nr. 82748 [5]) beschriebenen Farbstoffe werden nach dem Verfahren des Patentes Nr. 88392 [6]) in Farbstoffe umgewandelt, die in angesäuertem Wasser und Säuren löslich sind, und sich daher sowohl zum Bedrucken als auch zum Färben von Baumwolle eignen. *Sd.*

Société anonyme des matières colorantes et produits chimiques de St. Denis in Paris. Verfahren zur Darstellung von zum Drucken geeigneten Verbindungen aus Schwefelfarbstoffen und Alkalisulfiten. D. R.-P. Nr. 94501 [7]). — Die in Säuren unlös-

---

[1]) Monit. scientif. [4] 11, 55. — [2]) Patentbl. 18, 289. — [3]) JB. f. 1896, S. 1188. — [4]) Patentbl. 18, 289. — [5]) Vgl. daselbst 16, 715. — [6]) JB. f. 1896, S. 1188. — [7]) Patentbl. 18, 836; vgl. auch vorstehendes Referat.

lichen, durch Einwirkung von Schwefel und Schwefelnatrium auf aromatische Nitro- und Amidokohlenwasserstoffe erhaltenen *Schwefelfarbstoffe* können durch Behandeln mit Alkalisulfiten oder -disulfiten in in Säuren lösliche Farbstoffe umgewandelt werden.
Sd.

Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer u. Co. in Elberfeld. Verfahren zur Darstellung blauer beizenfärbender Thiazinfarbstoffe. D. R.-P. Nr. 90176 [1]). — o-Nitroso- und o-Amidonaphtole oder deren Sulfosäuren, Carbonsäuren oder Sulfocarbonsäuren, sowie die Oxy- oder Amidosubstitutionsproducte dieser Derivate werden entweder bei Gegenwart von Natriumthiosulfat mit den Nitrosoverbindungen secundärer oder tertiärer aromatischer Amine oder deren Sulfosäuren, oder mit den Amidoalkyl-p-phenylendiaminthiosulfosäuren condensirt. Während der Reaction wird die Amido- oder Nitrosogruppe durch Hydroxyl ersetzt, wodurch dieselben Farbstoffe entstehen, welche im Patent Nr. 83046 beschrieben sind [2]).
Sd.

Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer u. Co. in Elberfeld. Verfahren zur Darstellung blauer beizenfärbender Thiazinfarbstoffe. D. R.-P. Nr. 91232 [3]). — Die o-Amidonaphtole können auch mit alkylirten p-Phenylendiaminthiosulfosäuren unter Zufügung eines Oxydationsmittels zu *Thiazinfarbstoffen* condensirt werden [4]).
Sd.

Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer u. Co. in Elberfeld. Verfahren zur Darstellung blauer beizenfärbender Thiazinfarbstoffe. D. R.-P. Nr. 91233 [5]). — Die im Verfahren des Hauptpatentes [6]) genannten Nitrosoderivate der Naphtole, Dioxynaphtaline u. s. w. lassen sich bei gleich bleibendem Resultat durch entsprechende Azoderivate ersetzen. So bildet sich bei der Einwirkung des aus Nitrosodimethylanilin und Natriumthiosulfat erhaltenen Condensationsproductes auf Naphtalinsulfosäureazonaphtolsulfosäure (aus Diazonaphtionsäure und β_1-Naphtol-α_4-monosulfosäure) derselbe *Farbstoff*, welcher aus obiger Thiosulfosäure mit Hülfe der β_1-Nitroso-α_4-naphtol-α_2-α_4-disulfosäure gewonnen werden kann.
Sd.

Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer u. Co. in Elberfeld. Verfahren zur Darstellung blauer beizenfärbender Thiazinfarbstoffe. D. R.-P. Nr. 91234 [7]). — Das Verfahren des Haupt-

[1]) Patentbl. 18, 60. — [2]) Vgl. daselbst 16, 716. — [3]) Daselbst 18, 242. — [4]) Vorstehendes Referat. — [5]) Patentbl. 18, 242. — [6]) Vorvorstehendes Referat. — [7]) Patentbl. 18, 243.

patentes [1]) läſst sich auch auf die Nitrosoverbindungen der monalkylirten Dioxynaphtaline sowie der Oxynaphtoxylessigsäuren übertragen, und werden so analoge Farbstoffe erhalten, welche, wenn sie den Essigsäurerest enthalten, leichter in Wasser löslich sind. *Sd.*

Dahl u. Co. in Barmen. Verfahren zur Darstellung violetter bis blauer Wollfarbstoffe aus β-Dinaphtyl-m-phenylendiamindisulfosäure und Thiosulfosäuren der p-Diamine. D. R.-P. Nr. 90275 [2]). — Man erhält die Farbstoffe des Patentes Nr. 77227 [3]), wenn man aromatische p-Diamine mit der Disulfosäure des β-Dinaphtyl-m-phenylendiamins zusammen der Oxydation unterwirft. Andere *Farbstoffe* bilden sich, wenn bei dieser Oxydation Thioschwefelsäure zugegen ist. Diese Farbstoffe zeichnen sich durch gröſsere Reinheit sowie dadurch aus, daſs sie in der Farbflotte durch Zusatz von verdünnter Schwefelsäure nicht ausgeschieden werden. *Sd.*

Société anonyme des matières colorantes et produits chimiques de St. Denis und R. Vidal in Paris. Verfahren zur Darstellung substantiver schwefelhaltiger Farbstoffe. D. R.-P. Nr. 90369 [4]). — Die *Farbstoffe* des Hauptpatentes [5]) oder analoge Farbstoffe erhält man, wenn man das p-Amidophenol durch Nitrosophenol, und die Diamido- oder Oxyamidoderivate der Benzolreihe durch die Diamido- oder Oxyamidoderivate der Naphtalinreihe beziehungsweise Nitroso- oder Azoverbindungen ersetzt. *Sd.*

Farbwerke vorm. Meister, Lucius und Brüning in Höchst a. M. Verfahren zur Darstellung eines blauen Thiazinfarbstoffes. D. R.-P. Nr. 94502 [6]). — p-Amidodimethylanilinthiosulfosäure liefert mit Dinitro-α-naphtolsulfosäure (Naphtolgelb S) in der Wärme leicht einen *blauen Thiazinfarbstoff*, welcher noch die Sulfogruppe des Naphtolgelb S enthält und dessen Alkalisalze im Wasser beim Erwärmen leicht löslich sind. Der Farbstoff färbt Wolle in saurem Bade sehr echt an. *Sd.*

Lepetit, Dolfus und Gansier. Herstellung von Farbstoffen, welche Baumwolle direct solid grün und solid braun färben, durch Einwirkung von Natriumpolysulfid auf gewisse aromatische Substanzen in Gegenwart oder Abwesenheit von Metallsalzen. Franz. Pat. Nr. 255473 [7]). — Die *grünen Farbstoffe* werden durch längeres Erhitzen von Alkalisulfiden mit p-Nitro- oder p-Amidophenol oder ihrer Homologen in Gegenwart eines Kupfersalzes (Sulfat) erhalten

[1]) Patentbl. 18, 60; D. R.-P. Nr. 90176. — [2]) Daselbst, S. 89. — [3]) Vgl. daselbst 15, 888; 16, 241. — [4]) Daselbst 18, 106. — [5]) Daselbst 17, 186; D. R.-P. Nr. 85330. — [6]) Daselbst 18, 820. — [7]) Monit. scientif. [4] 11, 52.

und sind leicht löslich in Wasser; sie färben in der Siedehitze Baumwolle direct an. Die *schwarzbraunen Farbstoffe* erhält man durch Erhitzen von Alkalisulfiden mit der Naphtolsulfosäure von Schäffer, den Formaldehydderivaten von Dioxy- und Trioxybenzolen und den Carbon- oder Sulfosäuren von p-Nitro- und p-Amidophenol (und ihren Substitutionsproducten). *Sd.*

Manufacture Lyonnaise de matières colorantes, Lyon. Brauner, Baumwolle direct färbender Farbstoff. Franz. Pat. Nr. 262602 [1]). — Durch Erhitzen von Dinitrokresol mit 4 bis 6 Thln. Schwefelalkalien und 1 bis 3 Thln. Schwefel auf 100 bis 160° wird ein *Farbstoff* von unbekannter Constitution erhalten, der in Schwefel- und kaustischen Alkalien leicht löslich ist, und Baumwolle im alkalischen Bade direct braun färbt. Der Farbstoff wird aus seiner Lösung in Alkalien beim vorsichtigen Neutralisiren mit Salzsäure abgeschieden. *Sd.*

H. R. Vidal in Paris. Neue direct färbende Farbstoffe. Franz. Pat. Nr. 264867 [2]). — Erhitzt man p-Sulfanilsäure (17,3 kg) mit p-Amidophenol (11 kg) während zwei bis drei Stunden auf 170°, so entsteht ein Baumwolle direct im alkalischen Bade blau färbender *Farbstoff*. Analoge Farbstoffe werden erhalten, wenn man in diesem Procefs die p-Sulfanilsäure durch Naphtionsäure oder m-Sulfanilsäure ersetzt. Verwendet man o-Amidophenol und p-Sulfanilsäure, so entsteht ein röthlichblau färbender Körper. Werden endlich m-Amidophenol und p-Sulfanilsäure verwendet, so bildet sich ein gelbbrauner Farbstoff. Es kann aber das p-Amidophenol auch ersetzt werden durch 1-4-Amidonaphtol, p-Phenylendiamin und 1-4-Naphtylendiamin. *Sd.*

H. R. Vidal in Paris. Darstellung direct färbender Farbstoffe. Franz. Pat. Nr. 264900 [3]). — Der durch Condensation von p-Amidophenol und Sulfanilsäure erhaltene blaue Farbstoff liefert beim Erhitzen mit Schwefel auf 170° einen in Alkalien mit blauschwarzer Farbe löslichen *Farbstoff*, welcher ungebeizte Baumwolle direct in schwarzen Tönen färbt. In gleicher Weise können verarbeitet werden: Die Condensationsproducte von p-Amidophenol mit Naphtionsäure oder m-Sulfanilsäure, die Condensationsproducte von p-Phenylendiamin, 1-4-Naphtylendiamin, m-Amidophenol, o-Amidonaphtol oder 1-4-Amidonaphtol mit p-Sulfanilsäure, m-Sulfanilsäure oder Naphtionsäure. *Sd.*

Holliday u. Söhne, Jos. u. Jas. Turner in Huddersfield. Farbstoffe (Baumwollgrau, -braun, -schwarz). Engl. Pat. Nr. 11370

---

[1]) Chemikerzeit. 21, 448. — [2]) Daselbst, S. 879. — [3]) Daselbst, S. 679.

vom 26. Mai 1896 [1]). — Benzol- oder Naphtalinsulfosäuren, sulfonirte Nitrosohydroxybenzole oder -naphtaline und Diamidonaphtaline oder deren Sulfosäuren (oder endlich die Homologen und Derivate dieser Substanzen) werden allein oder gemischt mit Phenolen, deren Nitroso-, Amido-, Hydroxy-, Nitro- oder Sulfoderivaten, mit Schwefel und Schwefelnatrium erhitzt, wodurch in Wasser lösliche *Farbstoffe* entstehen. *Sd.*

A. Ashworth in Burg. Herstellung von grauen und schwarzen, ungebeizte Baumwolle färbenden Farbstoffen. Engl. Pat. Nr. 18762 vom 13. August 1897 [2]). — Die neuen *Farbstoffe* werden erhalten durch Einwirkung von Natriumsulfid und Schwefel bei höherer Temperatur auf 1. aromatische Nitro-, Amido- oder Nitroamidooxycarbonsäuren, 2. auf eine Mischung der unter 1. genannten Substanzen mit Phenolen, Naphtolen, Nitro- und Nitrosophenolen und -naphtolen, Amidophenolen und -naphtolen, Sulfosäuren der genannten Körper, Sulfosäuren oder Nitrosulfosäuren der Benzolkohlenwasserstoffe und des Naphtalins, Diamine und deren Sulfosäuren, Rohrzucker und Glucose, 3. auf Azofarbstoffe der Alizaringelbtype oder solchen, welche als Componenten eine Amido- oder Nitroamidooxycarbonsäure enthalten. *Sd.*

M. Busch und A. Rast. Ueber das Cinnolin [3]). — Die Reduction des aus Oxycinnolin gewonnenen *Chorcinnolins* [4]) mit Schwefelsäure und Eisenfeile führte zu einem *Dihydrocinnolin*, $C_4H_8N_2$, welches aus Ligroin oder Wasser in fast farblosen Blättchen krystallisirt, die bei 87 bis 88° schmelzen und unzersetzt destilliren. Es ist eine schwache Base, deren Salze durch Wasser momentan zerlegt werden. Gegen Reductionsmittel ist es sehr beständig. Das Chlorhydrat, $C_8H_8N_2 . HCl$, aus alkoholischer Lösung gewonnen, bildet glänzende, flache Nadeln, welche bei 149 bis 150° unter Zersetzung schmelzen. Ein Platindoppelsalz konnte nicht erhalten werden. Das Sulfat der Base $C_8H_8N_2 . H_2SO_4$ bildet glasglänzende, farblose Nadeln. Bei der Oxydation der Base mit Quecksilberoxyd in heifser Benzollösung verliert sie zwei Wasserstoffatome und liefert das *Cinnolin*, $C_8H_6N_2$, welches aus Aether mit 1 Mol. Krystalläther in seideglänzenden, bei 24 bis 25° schmelzenden Nadeln, aus Ligroin aber einheitlich in gelblichen Krystalldrusen krystallisirt, welche bei 39° schmelzen. Cinnolin ist eine kräftige Base, deren Salze beständig sind. Cinnolin wirkt nach Versuchen von Penzoldt giftig. Es löst

[1]) Chem. Soc. Ind. J. 16, 530. — [2]) Daselbst, S. 907. — [3]) Ber. 30, 521—527. — [4]) JB. f. 1892, S. 1234.

sich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln leicht auf und besitzt einen an Geranien erinnernden Geruch. Das Chlorhydrat der Base $C_8H_6N_2 . HCl$ bildet derbe, glänzende Nadeln, die sich schon bei 100° verflüchtigen, dagegen erst bei 156° erweichen und bei 160° unter Zersetzung schmelzen. Das *Pikrat*, $C_8H_6N_2 . C_6H_2(OH)(NO_2)_3$, schmilzt gegen 190° unter Schwarzfärbung. Das *Platindoppelsalz* fällt aus alkoholischer Lösung als gelber, krystallinischer Niederschlag aus, der bei 280° unter Zersetzung schmilzt. Das *Golddoppelsalz* bildet, aus alkoholischer Lösung gewonnen, dunkelgelbe, glänzende Nadeln, welche bei 146° schmelzen. Mit Jodmethyl vereinigt sich Cinnolin leicht zu dem *Cinnolinjodmethylat*, $C_8H_6N_2 . CH_3J$, welches in dunkel rothbraunen, spiefsigen Krystallen vom Schmelzp. 168° erhalten werden kann. In Alkohol löst es sich mit dunkelbrauner Farbe, in Wasser dagegen farblos. Die wässerige Lösung giebt mit Alkali eine prächtig dunkelblaue Färbung, die durch Grünblau in Grün übergeht, wobei sich dunkel grünblaue Flocken ausscheiden. *Sd.*

S. Gabriel und G. Eschenbach. Ueber eine Darstellungsweise der Phtalazine [1]). — Es wurden die Versuche fortgesetzt, homologe *Phtalazine* aus ihren chlorirten Alkylderivaten durch Reduction zu gewinnen. Zink oder Zinn und Salzsäure führen diese Halogenderivate unter Ammoniakabspaltung in Hydroisoindolderivate beziehungsweise in Isoindolderivate über. Auch Jodwasserstoff und rother Phosphor ergaben bei 200° das gleiche Resultat. Läfst man letztere Reductionsmittel jedoch beim Kochpunkt der Jodwasserstoffsäure auf die gechlorten Alkylderivate der Phtalazine einwirken, so gelingt die Reduction in gewünschtem Sinne. So wurde zunächst aus *4-Chlorphtalazin* das *Phtalazin* erhalten. Das 4-Chlorphtalazin läfst sich aus Phtalazon, und dieses aus Phtalaldehydsäure und Hydrazin bereiten (bei letzterer Reaction bildet sich nach Pinkus auch das bei 219 bis 220° schmelzende *Anhydrid der Diphtalaldehydhydrazonsäure*, $C_6H_4-CH:N.N:CH-C_6H_4-CO-O-CO$). *1-4-Methylchlorphtalazin* wurde aus *1-Methylphtalazon* mittelst Phosphoroxychlorid erhalten und aus demselben das *Chloroplatinat*, $(C_9H_7ClN_2)_2H_2PtCl_6$ (orangerothe, bei 280° noch nicht schmelzende Nadeln), das *Goldsalz*, $(C_9H_7N_2Cl)_2HAuCl_4$ (hellgelbe, bei 149 bis 150° schmelzende Nadeln), das *Pikrat*, $C_9H_7ClN_2 . C_6H_3N_3O_7$ (lange gelbe, bei 154° schmelzende Nadeln) und das *Ferrocyanat*, $(C_9H_7ClN_2)_2H_4FeCy_6$ (rothe sechs-

[1]) Ber. 30, 3022—3037.

eckige Tafeln oder gefiederte Blättchen) dargestellt. Kocht man das Methylchlorphtalazin mit wenig Jodwasserstoffsäure und rothem Phosphor eine Stunde lang, so bildet sich unter Austausch der Halogene das *1-4-Methyljodphtalazin*, welches in schneeweifsen Nadeln vom Schmelzp. 116° krystallisirt, und das schwer lösliche Salze giebt (*Platinsalz*, $[C_9H_7JN_2]_2H_2PtCl_6$). Wird jedoch das Methylchlorphtalazin längere Zeit mit einem Ueberschufs von Jodwasserstoffsäure und rothem Phosphor gekocht, so entsteht neben etwas 1-Methylphtalazon und Methylisoindol das *1-Methylphtalazin*, $C_6H_4-C(CH_3):N.N:CH$, welches unter 25 mm Druck bei 204° völlig farblos überdestillirt und zu einer strahlig-krystallinischen, bei 74,5° schmelzenden, hygroskopischen Masse erstarrt. Die Base besitzt keine reducirenden Eigenschaften und schmeckt bitter. Sie bildet schön krystallisirende Salze, von welchen das *Chlorhydrat*, *Jodhydrat*, *Nitrat*, *Pikrat*, *Chromat*, *Ferrocyanat*, das *Platin-* und das *Goldsalz* bereitet und beschrieben wurden. Unterwirft man das Methylphtalazin der Einwirkung von Zink und Salzsäure, so entsteht Methylisoindol. Durch Natriumamalgam wird das Methylphtalazin indessen in das *Tetrahydromethylphtalazin* (mit Wasserdämpfen flüchtiges, terpentinartig riechendes, alkalisch reagirendes Oel) übergeführt, dessen *Chlorhydrat*, $C_6H_4-CH(CH_3).NH.NH-CH_2.HCl$, farblose, rhombische Täfelchen bildet, die sich in Wasser leicht auflösen, bei 190° schmelzen und Fehling'sche Lösung sowie aufgeschlämmtes Quecksilberoxyd reduciren; das *Pikrat* der Base bildet Stäbchen oder Spiefse vom Schmelzp. 146°. Das Chlorhydrat der Base liefert mit Natriumnitrit und Salzsäure eine gelbliche Emulsion, die sich in ein krystallinisches Gerinnsel verwandelt; letzteres geht sehr bald unter Gasentwickelung in ein braunes Oel über. Wird das Chlorhydrat mit Benzoylchlorid und Natronlauge behandelt, so entsteht das *Dibenzoyltetrahydromethylphtalazin*, $C_9H_{10}N_2(COC_6H_5)_2$, welches Nadeln vom Schmelzp. 185° bildet. Methylphtalazin und Jodmethyl wirken auf einander unter Bildung des *Methylphtalazinjodmethylates*, $C_9H_8N_2.CH_3J$, ein, welches citronengelbe, spitzrhombische Krystalle vom Schmelzp. 142 bis 143° bildet. Behandelt man dieses Jodmethylat mit Kali in wässeriger Lösung, so entsteht neben *1-3-Dimethylphtalazon*, $C_6H_4-C(CH_3):N.N(CH_3)-CO$, das *Dihydrodimethylphtalazin*, dessen *Chlorhydrat*, $C_6H_4-C(CH_3):N.N(CH_3)-CH_2.HCl$, flache, in Wasser und Alkohol leicht lösliche Nadeln bildet, welche gegen 245° schmelzen. Das zugehörige *Pikrat* krystallisirt in citronengelben

Nädelchen, welche sich bei 120° zersetzen; das zugehörige *Chloroplatinat* bildet orangegelbe Krystallkörner, die sich bei etwa 230° zersetzen. *1-3-Dimethylphtalazon* krystallisirt in derben kurzen Prismen vom Schmelzp. 109 bis 110° und sublimirt bei höherer Temperatur. — Die Methylgruppe im Methylphtalazin verhält sich ähnlich jener des Chinaldins; sie condensirt sich mit Aldehyden und Säureanhydriden. Erhitzt man Methylphtalazin mit Phtalsäureanhydrid auf 200 bis 210°, so entsteht das in kleinen spitzen Nädelchen krystallisirende, bei 260° schmelzende *Phtalon des Methylphtalazins*, $C_6H_4-C(CH:C_8H_4O_2):N.N=CH$. In ähnlicher Weise erhält man aus Methylphtalazin und Chloral das *1-Trichloroxypropylphtalazin*, $C_6H_4-CH:N.N=C.(CH_2.CHOH.CCl_3)$, welches schneeweifse flache Prismen bildet, die sich bei 180° unter Schwärzung und Aufschäumen zersetzen. Beim Behandeln dieser Substanz mit methylalkoholischem Kali entsteht die *Phtalazin-1-acrylsäure*, $C_6H_4-CH:N.N:C.CH:CH.CO_2H$, welche in meifselförmigen Nadeln (aus Eisessig) anschiefst und bei 200° unter Aufschäumen schmilzt. Von dieser Säure wurden das *Chlorhydrat* (rhombische Blättchen), das *Goldsalz* (feine gelbe Nadeln), das *Pikrat* (krystallinisch-körnig) und das *Chloroplatinat* (orangerothe Krystallkörner) dargestellt und beschrieben. — Methylphtalazin und Benzaldehyd können unter ähnlichen Umständen zu dem *Cinnamenylphtalazin*, $C_6H_4-CH:N.N:C.CH:CHC_6H_5$, condensirt werden. Aus einer heifsen Chloroformlösung scheidet sich diese Substanz mittelst heifsem Ligroin in bei 115° schmelzenden Prismen ab. Das *Chlorhydrat* bildet citronengelbe, rhombische, bei 220 bis 221° schmelzende Krystalle. Durch Jodwasserstoff und rothen Phosphor wird das Cinnamenylphtalazin zu dem *1-Phenäthylphtalazin*, $C_6H_4-CH:N.N:C.CH_2.CH_2.C_6H_5$, reducirt, welches, aus Essigester umkrystallisirt, anscheinend quadratische Tafeln vom Schmelzp. 112,5 bis 113,5° giebt. Das *Jodhydrat* dieser Base bildet schwach gelbliche, irisirende, rechtwinkelige Blättchen vom Schmelzp. 212 bis 220°; das *Nitrat* schiefst aus verdünnter Salpetersäure in Blättchen an, welche sich bei 135 bis 136° zersetzen. *Sd.*

Pyrimidine.

Eine Reihe von Abkömmlingen des Pyrimidins stellte S. Ruhemann in Gemeinschaft mit A. S. Hemmy[1]) aus dem Dicarboxyglutaconsäureester dar. Wie diese Verbindung durch Hydrazine unter intermediärer Bildung von Hydrazinäthylendicarbonsäureester in Pyrazolonabkömmlinge übergeführt wird, so entspricht auch ihr Verhalten gegen Amidine vollständig dem der β-Ketonsäureester. Er vereinigt sich wie letztere mit Amidinen zu sauerstoffhaltigen Pyrimidinabkömmlingen, indem die Componenten nach folgender Gleichung reagiren:

$$R_1C\begin{smallmatrix}\lessgtr NH \\ \lessgtr NH_2\end{smallmatrix} + CH\begin{smallmatrix}\lessgtr C(COOR)_2 \\ \lessgtr CH(COOR)_2\end{smallmatrix} = R_1-C\begin{smallmatrix}\lessgtr N\text{——}CO \\ \lessgtr NH-CH\end{smallmatrix}\!\!>C-COOR + C_2H_6O + CH_2(COOR)_2.$$

Die auf diese Weise mit Benzamidin entstehende Verbindung ist unter Zugrundelegung des Pinner'schen Schemas

```
         N—C—R'
        /  1 \
R—C< 4       2 >C—R''
        \  3 /
         N—C(OH)
```

als μ-Phenyl-3-oxypyrimidin-2-carbonsäureester zu bezeichnen; sie wird in den vorliegenden Abhandlungen eingehender charakterisirt. Zu ihrer Darstellung wird die Natriumverbindung des Dicarboxyglutaconsäureesters in Alkohol suspendirt und mit einer alkoholischen Lösung von salzsaurem Benzamidin, der die äquivalente Menge Soda zugegeben ist, kurze Zeit auf dem Wasserbade erwärmt. Nach dem Erkalten fällt verdünnte Salzsäure den Pyrimidoncarbonsäureester in fast quantitativer Ausbeute. Er krystallisirt aus Alkohol in Nadeln vom Schmelzp. 214°, alkoholisches Kali verseift ihn leicht zur Phenylpyrimidoncarbonsäure, die aus viel Wasser in Prismen vom Zersetzungsp. 260° krystallisirt. Die Einwirkung von Jodäthyl auf das Silbersalz des Phenylpyrimidoncarbonsäureesters führte zu der Aethoxyverbindung (Schmelzp. 58 bis 59°), neben der der entsprechende Stickstoffäther sich nur spurenweise bildete. Zur Darstellung des Phenylpyrimidons wird zweckmäſsig die Carbonsäure im Vacuum der Kohlensäureabspaltung unterworfen. Bei 260 bis 263° unter 30 mm Druck geht die Base als erstarrendes Oel über, das, aus Alkohol krystallisirt, den Schmelzp. 207 bis 208° zeigt. Sie erwies sich als identisch mit dem früher von Pinner aus Oxalessigester und Benzamidin er-

[1]) Ber. 30, 821—823, 1488—1492, 2027—2031.

haltenen Phenyloxypyrimidin. Im chemischen Verhalten ähnelt die Verbindung dem Carbostyril, durch Einwirkung von Jodäthyl auf das Silbersalz entsteht das Phenyläthoxypyrimidin, ein nicht erstarrendes Oel, Phosphorpentachlorid liefert das Phenylchlorpyrimidin (Schmelzp. 74°), alkoholisches Ammoniak das Phenylaminopyrimidin. Letztere Base ist besonders durch die Acetyl- (Schmelzp. 174 bis 175°) und die Benzoylverbindung (Schmelzp. 141°) charakterisirt. *Dd.*

C. Wolf. Ueber die Bildung der Pyrimidone [1]). — Ebenso wie Phenylhydrazin mit Dicarboxyglutaconsäureester unter Bildung von Phenylpyrazolonmonocarbonsäure-Aethyläther reagirt, hatte Verfasser erwartet, dafs sich bei der Einwirkung von Benzamidoxim auf Dicarboxyglutaconsäureester primär Benzamidoximäthylendicarbonsäureester bilden würde, welcher sich dann unter Alkoholabspaltung zu einem Siebenerring condensiren könnte. Statt dessen erhielt er aber beim Erhitzen molekularer Mengen von Benzamidoxim und Dicarboxyglutaconsäureester auf 120° den von Ruhemann [2]) durch Einwirkung von Benzamidin auf Dicarboxyglutaconsäureester dargestellten *Phenylpyrimidonmonocarbonsäure-Aethyläther*, $C_{13}H_{12}N_2O_3 = C_6H_5C(=N-CO-, -NH-CH=)C-COOC_2H_5$, welcher bei 213° uncorr. schmilzt und durch achtstündiges Kochen mit einer 50 proc. Kaliumhydroxydlösung zu der *Phenylpyrimidoncarbonsäure*, $C_{11}H_8N_2O_3$, vom Schmelzp. 265° verseift wird. Man mufs also annehmen, dafs bei der Einwirkung von Benzamidoxim auf den Dicarboxyglutaconsäureester eine partielle Reduction desselben zu Benzamidin stattfindet, welches dann mit dem Dicarboxyglutaconsäureester den Phenylpyrimidonmonocarbonsäure-Aethyläther bildet. *Wt.*

Vom p-Isopropylbenzamidin (Cumenyl-) ausgehend wurden von Ph. Flatow [3]) einige Pyrimidinabkömmlinge nach der Pinner'schen Methode dargestellt. Als Ausgangsmaterial diente das technische Cuminol, das auf bekanntem Wege in den salzsauren Cumenylimidoäther (Schmelzp. 98°) und weiter in das salzsaure Amidin (Schmelzp. 190°) übergeführt wurde. Letzteres lieferte mit Acetessigester das p-Isopropylphenylmethyloxypyrimidin (Schmelzp. 165°),

$$C_3H_7C_6H_4-C\begin{matrix} \diagup N=C.CH_3 \diagdown \\ \diagdown N-C.(OH) \diagup \end{matrix}CH,$$

mit Oxalessigester die Carbonsäure (Schmelzp. 266°) des Isopropylphenyloxypyrimidins, mit Methylacetessigester das p-Isopropyl-

[1]) Ber. 30, 1564—1565. — [2]) Vorstehendes Referat. — [3]) Ber. 30, 2006—2009.

phenyldimethyloxypyrimidin (Schmelzp. 208°), mit Benzoylessigester das p-Isopropylphenylphenyloxypyrimidin (Schmelzp. 227°), mit Acetondicarbonester den p-Isopropylphenyloxypyrimidinessigsäureäthylester (Schmelzp. 128°), mit Chlorkohlenoxyd das Di-p-isopropylphenyloxykyanidin (Schmelzp. 253°), mit Essigsäureanhydrid das Di-p-isopropylphenylmethylkyanidin (Schmelzp. 68°). *Dd.*

Chinazolin- und Pyrazingruppe.

Herbert N. Mc. Coy. II. Ueber die Einwirkung von Aluminiumchlorid auf die Chloride von Carbodiphenylimid: Synthese von Anilidochinazolinverbindungen [1]). — Die vom Verfasser unlängst beschriebene [2]), durch Einwirkung von Aluminiumchlorid auf die in Benzol suspendirten Chloride von Carbodiphenylimid entstehenden zwei gelben Verbindungen von der Zusammensetzung $C_{26}H_{20}N_4$ wurden als *2-Phenylamino-3(N)-phenyl-4-phenyliminodihydrochinazolin* oder als *2-4-Diphenylimino-3(N)-phenyltetrahydrochinazolin* erkannt:

C_6H_4 ⟨ N=C . NH . C_6H_5 ; N . C_6H_5 ; C=N . C_6H_5 ⟩ oder C_6H_4 ⟨ NH—C : N . C_6H_5 ; N . C_6H_5 ; C=N . C_6H_5 ⟩.

Der in rhombischen Platten (Schmelzp. 184°) krystallisirte Körper geht durch dreiviertelstündiges Erhitzen mit Anilin auf 110 bis 160° und Behandeln mit Alkohol in Nadeln (vom Schmelzp. 171°) über; dasselbe wird erreicht durch Krystallisation aus einer gesättigten, siedenden, alkoholischen Lösung. Die beste Ausbeute an Chinazolinderivaten wurde erzielt bei der Behandlung einer Mischung von 1 Mol. Dichlorid, $(C_6H_5N)_2C . 2HCl$, und 1 Mol. Carbodiphenylimid mit Aluminiumchlorid. — Durch gelinde Verseifung gehen obige Körper in die schon früher beschriebene Substanz $C_{20}H_{15}N_3O$ vom Schmelzp. 163°, welche jetzt als ein *2-Phenylamino-3(N)-phenyl-4-ketodihydrochinazolin* oder *2-Phenylimino-3(N)-phenyl-4-ketotetrahydrochinazolin* erscheint, über. Energische Verseifung mit concentrirter Salzsäure im Rohr bei 160 bis 180° ergiebt neben Anilin das *3(N)-Phenyl-2-4-diketotetrahydrochinazolin*, Schmelzp. 272°, von Busch [3]) und Paal [4]). — Diese analytischen Befunde werden, wie folgt, bestätigt: Durch

[1]) Ber. 30, 1682—1693. — [2]) Daselbst, S. 1090. — [3]) J. pr. Chem. [N. F.] 51, 265. — [4]) JB. f. 1893, S. 1861.

Stehenlassen von 1 Mol. Anthranilsäure, 1 Mol. Natronhydrat (gelöst in Wasser), 1 Mol. Phenylsenföl und 2 Mol. Alkohol wurde auf dem Wege der übrigens nicht isolirten o-Phenylthioureïdobenzoësäure, $NaOOC . C_6H_4 . NH_2 + C_6H_5N : CS = NaOOC . C_6H_4(NH . CS . NH . C_6H_5)$, die Bildung des *2-Thio-3 (N)-phenyl-4-ketotetrahydrochinazolins*,

$$C_6H_4 \left\langle \begin{array}{l} NH-C:S \\ \qquad \;\; | \\ CO-N . C_6H_5 \end{array} \right.$$

und seine Abscheidung in freiem Zustande durch Einleiten von Kohlensäure bewirkt. Löslich in Alkalien, kaum löslich in Natriumcarbonat, in den meisten organischen Solventien unlöslich. Aus Alkohol-Aceton rechtwinklige Platten, Schmelzpunkt über 300°. Durch Oxydation mit Kaliumpermanganat entsteht 3-Phenyl-2-4-diketotetrahydrochinazolin. Mit Anilin auf 300° erhitzt, ergiebt der Thiokörper das 2-4-Phenylimin-o-3 (N)-phenyltetrahydrochinazolin, Schmelzp. 161,5° (statt 163°), $C_{14}H_{10}N_2SO + C_6H_5NH_2 = C_{20}H_{15}N_3O + H_2S$. Durch halbstündiges Kochen der Thioverbindung (3 g) und Alkohol (50 ccm) in 30 proc. Kalilösung mit (2,4 g) Aethyljodid entsteht das *2-Aethylthio-3 (N)-phenyl-4-ketodihydrochinazolin*,

$$C_6H_4 \left\langle \begin{array}{l} N = C . S . C_2H_5 \\ CO - N . C_6H_5 \end{array} \right.$$

Nadeln, Schmelzp. 114°. Zerfällt beim Kochen mit verdünnter Salzsäure in Aethylmercaptan und 3-Phenyl-2-4-diketotetrahydrochinazolin, und durch Erhitzen mit Anilin im Rohr auf 300° ergiebt es neben Aethylmercaptan und etwas eines nicht näher untersuchten Farbstoffes das 2-Phenylamino-3(N)-phenyl-4-ketodihydrochinazolin. Bedeutend leichter und glatter, schon nach zehn Minuten lang andauerndem Kochen, erhält man diese Verbindung aus Anilin und *2-Chlor-3 (N)-phenyl-4-ketodihydrochinazolin*, dem Producte der Einwirkung des trockenen Chlors auf das in 10 Thln. Chloroform suspendirte Thiophenylketotetrahydrochinazolin,

$$C_6H_4 \left\langle \begin{array}{l} NH - CS \\ CO - NC_6H_5 \end{array} \right. + 4\,Cl = C_6H_4 \left\langle \begin{array}{l} N = C . Cl \\ CO - N . C_6H_5 \end{array} \right. + SCl_2 + HCl.$$

Das Reactionsproduct wurde zur Zersetzung von SCl_2 mit Wasser durchgeschüttelt, die Chloroformlösung mit verdünntem Alkali

gewaschen, mit Calciumchlorid getrocknet und das nach Abdestilliren des Chloroforms zurückbleibende helle Oel direct mit Anilin condensirt. Das Chlorproduct geht beim Kochen mit Alkali langsam in Lösung unter Bildung des violett fluorescirenden 3(N)-Phenyl-2-4-ketotetrahydrochinazolins. In Phosphoroxychloridlösung mit Pentachlorid behandelt, ergiebt obiges Chlorphenylketodihydrochinazolin ein braunes Oel, dem wahrscheinlich folgende Constitution zukommt:

$$C_6H_4\begin{cases}N{=}C.Cl \\ \quad\;\; N.C_6H_5 \\ CCl_2\end{cases} \xrightarrow{C_6H_5NH_2} C_6H_4\begin{cases}N{=}C.NHC_6H_5 \\ \quad\;\; N.C_6H_5 \\ C{=}N.C_6H_5\end{cases}$$

welches mit Anilin unter Bildung dunkler, amorpher Massen reagirt. Unterwirft man diese der Destillation im Vacuum, so resultirt, allerdings in geringer Menge, das aus Alkohol in Nadeln krystallisirende 2-Phenylamino-3(N)-phenyl-4-phenyliminodihydrochinazolin, Schmelzp. 171°, welches nach dem Schmelzen erstarrte und nun bei 183° schmolz. *v. N.*

G. Fortmann. Ueber Methylanthranilsäure und einige Chinazolinderivate [1]. — Die zuerst von Zacharias [2] beobachtete Methylanthranilsäure wurde vom Verfasser aus Anthranilsäure und Jodmethyl dargestellt, nach einem Verfahren, welches dem von Griefs [3] zur Gewinnung von Aethyl-m-amidobenzoësäure angewandten nachgebildet war. Reine *Methylanthranilsäure* erweicht bei 170°, schmilzt bei 179°. Ihre ammoniakalische Lösung giebt mit Silbernitrat, Chlorcalcium und Kupfersalz Niederschläge entsprechender Salze. *Nitrosoderivat*, Schmelzp. 128°, leicht löslich in organischen Solventien, in Säuren und Alkalien, es bildet aber keine beständige Salze. Durch Zinkstaub und Salzsäure liefs es sich mit schlechter Ausbeute in *Hydrazinsäure*,

$$C_6H_4{<}^{COOH}_{N(NH_2)CH_3}$$

überführen; Schmelzp. 120°, in Alkohol sehr leicht löslich. — *Acetylmethylanthranilsäure*, Schmelzp. 186°. Sehr leicht löslich in Alkohol, Eisessig, schwer in Aether und Benzol. — *Benzoylmethylanthranilsäure*, Schmelzp. 161°, in Alkohol sehr leicht löslich. — Durch kurzes Erwärmen am Steigrohr mit Phenylisocyanat giebt die Methylsäure ein *α-Methyl-γ-phenyldiketochinazolin*,

---

[1] J. pr. Chem. [N. F.] 55, 123—136. — [2] JB. f. 1891, S. 1820. — [3] Ber. 5, 1038.

$$C_6H_4\left\langle\begin{array}{l}CO-N-C_6H_5\\ \quad\;\;|\quad\quad|\\ N\text{——}CO\\ |\\ CH_3\end{array}\right.$$

Nadeln, Schmelzp. 233°. Ein indifferenter, in Wasser und Benzol schwer, in Alkohol leicht löslicher Körper. — Mit p-Toluylcyanat bei 100° entstand

$$C_6H_4\left\langle\begin{array}{l}CO-N-C_6H_4.CH_3\\ \quad\;\;|\quad\quad|\\ N\text{——}CO\\ |\\ CH_3\end{array}\right.$$

Nadeln, Schmelzp. 254°. — Mit Phenylsenföl unter Eisessig im Rohr vier bis fünf Stunden lang auf 150° erhitzt: *α-Methyl-γ-phenylthiodiketochinazolin*,

$$C_6H_4\left\langle\begin{array}{l}CO-N-C_6H_5\\ \quad\;\;|\quad\quad|\\ N\text{——}CS\\ |\\ CH_3\end{array}\right.$$

Schmelzp. 288 bis 289°. — Mit Methylsenföl wurde analog das *Dimethylthiodiketochinazolin*,

$$C_6H_4\left\langle\begin{array}{l}CO\text{——}N-CH_3\\ \quad\quad\quad\;\;|\\ NCH_3-CS\end{array}\right.$$

dargestellt. Nadelbüschel, Schmelzp. 186°. Leicht löslich in Alkohol etc., unlöslich in Aether. Durch Einwirkung von Quecksilberoxyd im Rohr bei 190° geht es in das Abt'sche Dimethyldiketochinazolin, Schmelzp. 151°, über. — Durch Säureradicale substituirte Anthranilsäuren, wie Acetyl- und Benzoylanthranilsäure, geben mit Phenylisocyanat keine Chinazolinderivate, sondern nur Additionsproducte vom Schmelzp. 175° resp. 165°, mit Senfölen konnte überhaupt keine Vereinigung erzielt werden. *v. N.*

C. Paal und Br. Hildenbrand. Ueber Harnstoffderivate des o-Amidobenzylamins [1]). — Abkömmlinge des o-Nitro- und o-Amidobenzylamins lassen sich durch Einwirkung von o-Nitrobenzylchlorid auf primäre aliphatische und aromatische Amine darstellen. Phenylisocyanat wirkt auf die o-Nitrobenzylbasen unter Bildung von o-nitrobenzylirten Harnstoffen ein. Auf diese Weise wurden von C. Paal und A. Bodewig [2]) und C. Paal und J. Weil [3]) aus Phenylcyanat und o-Nitrobenzylanilin bezw. -p-toluidin o-Nitro-

[1]) J. pr. Chem. [N. F.] 55, 238—248. — [2]) JB. f. 1891, S. 986. — [3]) Ber. 27, 34.

benzyldiphenyl- und o-Nitrobenzyl-p-tolylphenylharnstoff dargestellt, welche durch Reduction die entsprechenden Amidoharnstoffe lieferten, die beim Erhitzen über ihren Schmelzpunkt unter Abspaltung von Anilin und gleichzeitiger Ringschliefsung in Derivate des Chinazolins übergehen. Als *Derivate des o-Amidobenzyldiphenylharnstoffs* wurden folgende Verbindungen dargestellt: *Platindoppelsalz*, $(C_{20}H_{19}N_3O.HCl)_2PtCl_4$, welches in gelben, bei 187° schmelzenden Nadeln krystallisirt; das *Zinnchlorürdoppelsalz* in weifsen Krystallen, welches sehr leicht dissociirt; das *Oxalat*, $C_{20}H_{19}N_3O.C_2H_2O_4$, welches in weifsen, bei 162° schmelzenden Nadeln krystallisirt; das *Pikrat*, welches in goldgelben, bei 164° schmelzenden, kleinen Nadeln krystallisirt. *o-Acetamidobenzyldiphenylharnstoff*,

$$CH_3.CO.NH.C_6H_4.CH_2-\underset{\displaystyle C_6H_5}{\underset{|}{N}}-CO.NH.C_6H_5,$$

entsteht durch Lösen der Base in dem dreifachen Gewichte Essigsäureanhydrid und Zusatz von Wasser nach kurzer Zeit; weifse, bei 145° schmelzende Nadeln. *o-Benzoylamidobenzyldiphenylharnstoff*,

$$C_6H_5.CO.NH.C_6H_4.CH_2\underset{\displaystyle C_6H_5}{\underset{|}{N}}.CO.NH.C_6H_5,$$

farblose Prismen, die bei 170° schmelzen. *o-Phenylureïdobenzyldiphenylharnstoff*,

$$C_6H_5NH.CO.NH.C_6H_4.CH_2\underset{\displaystyle C_6H_5}{\underset{|}{N}}.CO.NH.C_6H_5,$$

weifse, bei 139 bis 140° schmelzende Nadeln. Durch Schmelzen des Ureïdoharnstoffs zerfällt derselbe in Diphenylharnstoff und *3(n)-Phenyl-2-ketotetrahydrochinazolin*,

$$C_6H_4\begin{cases}NH-CO\\ \quad\quad\ \ |\\ CH_2-N.C_6H_5\end{cases},$$

glänzende Nadeln vom Schmelzp. 186 bis 188°. *o-Phenylthioureïdobenzyldiphenylharnstoff*,

$$C_6H_5.NH.CS.NH.C_6H_4.CH_2\underset{\displaystyle C_6H_5}{\underset{|}{N}}.CO.NH.C_6H_5,$$

aus Amidoharnstoff und Phenylsenföl bei 160°; weifse Nadeln, die bei 222° schmelzen.

$$C_6H_5{<}\genfrac{}{}{0pt}{}{NH_2}{CH_2-N{<}\genfrac{}{}{0pt}{}{CO.NH.C_6H_5}{C_6H_5}} + C_6H_5NCS$$

$$= C_6H_4{<}\genfrac{}{}{0pt}{}{NH.CS.NH.C_6H_5}{CH_2-N{<}\genfrac{}{}{0pt}{}{CO.NH.C_6H_5}{C_6H_5}}.$$

Derivate des o-Amidobenzyl-p-tolylphenylharnstoffs. Zinndoppelsalz. Chlorhydrat, $C_{21}H_{21}N_3O.HCl$, weiſse, bei 156° schmelzende Prismen. *Platindoppelsalz*, $(C_{21}H_{21}N_3O.HCl)_2PtCl_4$, gelbe, bei 183° schmelzende Nadeln. *Oxalat*, $C_{21}H_{21}N_3O.C_2H_2O_4$, weiſse Nadeln, die bei 166° unter Zersetzung schmelzen. *Pikrat*, $C_{21}H_{21}N_3O.C_6H_2(NO_2)_3.OH$, gelbe, bei 156° schmelzende Nadeln. *o-Acetamidobenzyl-p-tolylphenylharnstoff*,

$$CH_3CO.NH.C_6H_4.CH_2.\underset{\displaystyle C_6H_4.CH_3}{\underset{|}{N}}.CONHC_6H_5,$$

tafelförmige Krystalle vom Schmelzp. 141°. *o-Benzoylamidobenzyl-p-tolylphenylharnstoff*,

$$C_6H_5.CO.NH.C_6H_4.CH_2.\underset{\displaystyle C_6H_4.CH_3}{\underset{|}{N}}.CO.NH.C_6H_5,$$

weiſse Nadeln, die bei 192 bis 193° schmelzen. *o-Phenylureïdobenzyl-p-tolylphenylharnstoff*,

$$C_6H_5NH.CO.NH.C_6H_4.CH_2.\underset{\displaystyle C_6H_4.CH_3}{\underset{|}{N}}.CO.NH.C_6H_5,$$

wurde durch Erhitzen äquimolekularer Mengen o-Amidobenzyl-p-tolylphenylharnstoff und Phenylcyanat in Benzollösung dargestellt; Prismen vom Schmelzp. 135°.

$$C_6H_4{<}\genfrac{}{}{0pt}{}{NH_2}{CH_2.N{<}\genfrac{}{}{0pt}{}{CO.NH.C_6H_5}{C_6H_4.CH_3}} + C_6H_5NCO$$

$$= C_6H_4{<}\genfrac{}{}{0pt}{}{NH.CO.NH.C_6H_5}{CH_2.N{<}\genfrac{}{}{0pt}{}{CONH.C_6H_5}{C_6H_4.CH_3}}.$$

3(n)-p-Tolyl-2-ketotetrahydrochinazolin,

NH / CO / $N.C_6H_4.CH_3$ / CH_2 (ring formula),

weiſse flache Nadeln vom Schmelzp. 218°. *o-Phenylthioureïdobenzyl-p-tolylphenylharnstoff*,

$$C_6H_5NH.CS.NH.C_6H_4.CH_2.\underset{\displaystyle C_6H_4.CH_3}{\underset{|}{N}}.CO.NH.C_6H_5,$$

weiſse, bei 230 bis 231° schmelzende Nadeln. *Wr.*

M. **Busch**. Zur Kenntnifs der o-Amidobenzylamine [IV. Mittheilung][1]). — In den früheren[2]) Abhandlungen wurde darauf hingewiesen, dafs die Reactionen der o-Amidobenzylaniline modificirt werden, wenn in den Phenylrest des Anilins ein Substituent in Orthostellung eingetreten ist, wenn es sich also um Verbindungen der Form

NH_2 — C_6H_4 — $CH_2.NH$ — C_6H_4 — R

handelt. War die Annahme richtig, dafs diese Anomalien auf einer durch den fraglichen Substituenten entstehenden Atomanhäufung und dadurch gleichzeitig bewirkten Spannung in der Molekel beruhen, so mufsten diese Abweichungen fortfallen, wenn der orthosubstituirte Benzolrest mehr aus der Sphäre herausgerückt ist, in welcher sich die betreffenden Reactionen, z. B. die Ringschliefsung, vollziehen. Eine Verbindung, in welcher der orthosubstituirte Benzolrest nicht direct mit der aliphatischen Amidogruppe verbunden, sondern durch eine Methylengruppe von dieser letzteren getrennt ist, bietet sich in dem *o-Diamidodibenzylamin* dar:

NH_2 — C_6H_4 — $CH_2.NH.CH_2$ — C_6H_4 — NH_2

In der That ist ein Einflufs der in Orthostellung befindlichen Amidogruppe nicht bemerkbar. Während die o-Amidobenzylaniline sich mit aromatischen Aldehyden zu Benzylidenverbindungen der Form

$$C_6H_4 < \begin{matrix} N:CHR \\ CH_2NHR \end{matrix}$$

vereinigen, führt der Condensationsprocefs beim Diamidodibenzylamin zu cyklischen Verbindungen, Derivaten des Tetrahydrochinazolins. — I. *Ueber Di-o-amidodibenzylamin* (von R. Birk und W. Lehrmann). Die Diamidoverbindung wurde durch Reduction des o-Dinitrodibenzylamins von Gabriel und Jansen[3]) mittelst Zinn und Salzsäure gewonnen. Das Hydrochlorid der Dinitrobase schmilzt in reinem Zustande bei 102°. Das *Hydrochlorid des Diamidodibenzylamins* bildet bräunlich gefärbte Prismen, die in

[1]) J. pr. Chem. [2] 55, 356—375. — [2]) Daselbst [2] 51, 113, 257; 52, 373; 53, 414. — [3]) JB. f. 1891, S. 987.

Wasser ziemlich leicht löslich, dagegen in absolutem Alkohol unlöslich sind und über 280° schmelzen. Das Salz hat die Zusammensetzung $C_{14}H_{17}N_3(HCl)_3$. Die *freie Base* bildet ein gelbliches, in der Kälte strahlig krystallinisch erstarrendes Oel, welches aus Ligroin in weifsen, bei 71° schmelzenden Nadeln erhalten werden kann. Bei Einwirkung von Benzoylchlorid entsteht das *Tribenzoyldiamidodibenzylamin*,

$$N \begin{cases} CH_2 . C_6H_4 . NH . COC_6H_5 \\ COC_6H_5 \\ CH_2 . C_6H_4 . NHCOC_6H_5 \end{cases},$$

welches in den meisten Lösungsmitteln sehr schwer löslich ist und aus Alkohol in derben Nadeln oder kleinen Prismen vom Schmelzp. 218° krystallisirt. Kocht man die alkoholische Lösung des Diamidodibenzylamins mit einem Ueberschufs von Schwefelkohlenstoff, so scheiden sich nach kurzer Zeit glänzende Krystalle ab, welche von allen Lösungsmitteln sehr schwer aufgenommen werden, am leichtesten von siedendem Eisessig und Amylalkohol, und bei 212° schmelzen. Dieselben stellen das *o-Amidobenzylthiotetrahydrochinazolin*,

NH
CS
N . $CH_2 . C_6H_4 . NH_2$,
CH_2

dar, wie sich durch den Nachweis der primären Amidogruppe positiv feststellen liefs. Die Verbindung besitzt basische Eigenschaften und geht bei Einwirkung von salpetriger Säure in die entsprechende Diazoverbindung über, welche durch Kuppelung mit β-Naphtol einen schön orangerothen Azofarbstoff, das *β-Naphtolazobenzylthiotetrahydrochinazolin*, liefert, der aus Alkohol in feinen, orangerothen Nädelchen vom Schmelzp. 225° anschiefst. — Bei der Reduction des Thiochinazolins mittelst Alkohols und metallischen Natriums wurde das *3-o-Amidobenzyltetrahydrochinazolin*,

NH
CH_2
N . $CH_2 . C_6H_4 . NH_2$,
CH_2

erhalten. Dasselbe ist eine relativ starke Base, die aus Alkohol in derben, zu Büscheln verwachsenen, farblosen Nadeln krystallisirt und bei 88 bis 89° schmilzt. Ihr *Hydrochlorid* ist wenig in Wasser, leicht in Alkohol löslich und zwar ohne dissociirt zu

werden. Das *Platindoppelsalz* bildet gelbe, kugelige Aggregate oder farnkrautähnliche Gebilde. Es schmilzt über 300°. Das Bestehenbleiben des Chinazolinringes bei der Reduction des Thiochinazolins ist ein Beweis, dafs sich der Einflufs des Substituenten in Orthostellung nicht in gleicher Weise wie z. B. beim o-Tolylthiotetrahydrochinazolin geltend macht, da sonst unter Spaltung des Stickstoffkohlenstoffringes Diamidodibenzylamin hätte entstehen müssen. Bei Einwirkung von 2 Mol. Nitrit in salzsaurer Lösung liefert das Diamidodibenzylamin eine Diazoverbindung, die behufs ihrer Isolirung mit β-Naphtol gekuppelt wird, wobei eine Azoverbindung, das *β-Naphtol-o-azobenzyl-β-phendihydrotriazin*,

$$C_6H_4\begin{cases}N{=}N\\ N\,.\,CH_2\,.\,C_6H_4\,.\,N{=}N\,.\,C_{10}H_7O\\ CH_2\end{cases},$$

entsteht. Dieser schwer lösliche Azofarbstoff krystallisirt aus Alkohol in schönen, dunkelrothen, glänzenden Kryställchen, die bei 185° unter Aufschäumen (Stickstoffentwickelung, charakteristisches Verhalten aller β-Phendihydrotriazine) schmelzen und sich in concentrirter Schwefel- und Salzsäure mit fuchsinrother Farbe lösen. — Bei Einwirkung der Aldehyde auf das Diamidodibenzylamin in alkoholischer Lösung entstehen glatt bei gewöhnlicher Temperatur die unten beschriebenen Tetrahydrochinazoline, welche durch verdünnte Mineralsäuren wieder in Base und Aldehyd zerlegt werden und nicht hydrirbar sind. *2-Phenyl-3-o-amidobenzyltetrahydrochinazolin*,

$$C_6H_4\begin{cases}NH\,.\,CH\,.\,C_6H_5\\ N\,.\,CH_2\,.\,C_6H_4\,.\,NH_2\\ CH_2\end{cases},$$

aus Benzaldehyd und Diamidobase, wird aus Benzol auf Zusatz von Ligroin in derben, zu Büscheln verwachsenen, gelblichen Nadeln erhalten, die bei 140° schmelzen. *2-Orthoxyphenyl-3-o-amidobenzyltetrahydrochinazolin*, aus Salicylaldehyd, krystallisirt aus Alkohol in feinen, weifsen Nadeln, die bei 166° schmelzen. *2-Paraoxyphenyl-3-o-amidobenzyltetrahydrochinazolin*, aus p-Oxybenzaldehyd, ist leichter löslich als die entsprechende Orthooxyverbindung und bildet aus Alkohol feine weifse Nädelchen, die bei 90° schmelzen. — II. *Ueber die Bildung eines Thiazolderivates aus o-Methoxyphenylthiotetrahydrochinazolin* (R. Birk). Bei dem

Versuche, aus dem genannten Chinazolinderivat [1]) das entsprechende Phenol darzustellen, wurde bei Einwirkung von Jodwasserstoffsäure eine in Alkali unlösliche Verbindung $C_{14}H_{10}N_2S$ erhalten, die demnach aus dem Thiochinazolin durch Abspaltung einer Methylgruppe und Austritt von 1 Mol. Wasser entstanden ist. Man kann folgern, dafs das zuerst entstandene Phenol spontan in ein isomeres Anhydrid übergeht:

```
          N                                       S
    /\  /\\                                 /\  /\\  /\  /\
   |  ||   C.SH  HO/  \          |  ||   C    |  |
   |  ||   N------\  /  — H2O =  |  ||   N----|  |
    \/  \/          \/             \/  \/      \/
        CH2                            CH2
```

Nach dieser Anschauung tritt das Thiochinazolin in der tautomeren Form des Thiophenols in Reaction und ist demgemäfs als ein complicirtes Derivat des Thiazols,

```
      S
     / \
  —C     C—,
   |     |
  —N————C—
```

aufzufassen. Das *Anhydro-o-oxyphenylthiotetrahydrochinazolin* wird erhalten, wenn 2 g Methoxyphenylthiotetrahydrochinazolin mit 20 ccm Jodwasserstoffsäure vom spec. Gew. 1,96 mit etwas Eisessig im Einschlufsrohre fünf Stunden auf 140 bis 145° erhitzt werden. Beim Erkalten scheidet sich das *Hydrojodid* des Reactionsproductes in glänzenden, braunen Nadeln ab, aus welchen durch Natronlauge die Base gefällt wird, die aus siedendem Alkohol in mikroskopisch kleinen Nädelchen vom Schmelzp. 160 bis 161° krystallisirt. Das *Platindoppelsalz*, $(C_{14}H_{10}N_2S \cdot HCl)_2PtCl_4$, bildet eine orangefarbene glänzende Krystallmasse, deren Schmelzpunkt über 280° liegt. — III. *Ueber die Einwirkung von salpetriger Säure auf o-Amidobenzylamine.* Die monosubstituirten Amidobenzylamine,

$$C_6H_4 < \begin{smallmatrix} NH_2 \\ CH_2NHR' \end{smallmatrix}$$

liefern unter dem Einflufs der äquimolekularen Menge salpetriger Säure keine Diazoverbindungen, sondern Abkömmlinge des β-Phentriazins. Läfst man jedoch die doppelte Menge der Säure zur Einwirkung gelangen, so entstehen die Nitrosoamine der betreffenden Diazoverbindungen:

$$C_6H_4 < \begin{smallmatrix} NH_2 \\ CH_2.NHR \end{smallmatrix} + 2NaNO_2 + 3HCl = C_6H_4 < \begin{smallmatrix} N{=}NCl \\ CH_2.N(NO)R \end{smallmatrix} + 2NaCl + H_2O.$$

[1]) J. pr. Chem. [2] 52, 404.

Die Diazochloride der Amidobenzylnitrosamine konnten in Form ihrer β-Naphtolazoderivate leicht isolirt werden. Es wurden folgende Verbindungen dargestellt: *o-β-Naphtolazobenzylphenylnitrosamin*,

$$C_6H_4<^{N=N.C_{10}H_7O}_{CH_2.N(NO)C_6H_5},$$

bildet aus Benzolalkohol glänzende, schön orangerothe Nädelchen, die bei 155° zu einem dunkelrothen Oele schmelzen. Die Azoverbindung giebt die Liebermann'sche Reaction. Beim Erwärmen der salzsauren alkoholischen Lösung geht sie unter Entwickelung von salpetriger Säure in *β-Naphtolazobenzylanilin*,

$$C_6H_4<^{N=N.C_{10}H_7O}_{CH_2.NHC_6H_5},$$

über, welches aus Alkohol in seideglänzenden, rothen Nädelchen mit gelbem Reflex vom Schmelzp. 176° erhalten wird. *β-Naphtolazobenzyl-o-tolylnitrosamin* gleicht sehr dem Phenylderivat und schmilzt bei 147 bis 148°. *Hr.*

Pyrazine.

Einige additionelle Verbindungen des Piperazins mit Schwefelkohlenstoff, Phosgen und Formaldehyd beschrieb W. Herz [1]). Die gewünschte Verkettung der beiden Stickstoffatome des Piperazins bei diesen Versuchen durch ein zweiwerthiges Radical CS, CO, CH_2 u. s. w. gelang nicht, ebenso wenig wie Ueberführung des Piperazins in Morpholin durch Erhitzen mit Mineralsäuren auf Temperaturen bis 250°. *Dd.*

A. Ladenburg. Ueber die Existenz condensirter Ringe mit Paraverkettung [2]). — Die Versuche, im *Piperazin* die zwei Imidowasserstoffatome durch ein zweiwerthiges Radical wie CO, CS oder CH_2 zu ersetzen, schlugen fehl. Daraus wurde geschlossen, dafs sterische Gründe die Bildung solcher condensirter Ringe mit Paraverkettung verhindern, und dafs überhaupt derartige Ringe mit Paraverkettung nicht existiren. Auch die von Harries [3]) aufgefundenen Thatsachen könnten so gedeutet werden, dafs der unter Schwefelwasserstoffaustritt aus dem Thiocarbamat des Aminotrimethylpiperidins entstehende Körper kein Thioharnstoff, sondern ein Senföl ist. *Sd.*

F. Feist. Ueber die Existenz condensirter Ringe mit Paraverkettung [4]). — Die Versuche, die *trans*-Form des *2-5-Dimethyl-*

---

[1]) Ber. 30, 1584—1586. — [2]) Daselbst, S. 1586—1588. — [3]) Dieser JB., S. 2521. — [4]) Ber. 30, 1982 u. 1983.

piperazins mit Schwefelkohlenstoff, Phosgen, Formaldehyd, Benzaldehyd und Stilbenbromid zu Verbindungen mit in sich symmetrisch gebauter Parabrücke zu condensiren, misslangen alle. Auch Aethylenjodid und -bromid führten nicht zum gewünschten Ziele; ersteres zerfiel in Aethylen und Jod, und letzteres lieferte das *Bromhydrat* der *Lycetolbase* (*Lycetol* ist das Ditartrat des 2-5-Dimethylpiperazins). Schwefelkohlenstoff und die alkoholische Lösung der Base lieferten das *Bisdithiocarbamat* derselben als weissen, pulverigen Niederschlag. Diese letztere Verbindung schmilzt bei 205°, sublimirt schon stark bei 190° und spaltet in der Hitze oder beim Kochen mit Alkohol oder alkalischer Bleilösung nur spurenweise Schwefelwasserstoff ab. Der Versuch, aus dieser Verbindung mittelst Aethylendiamin zu einer complicirteren Ueberbrückung zu gelangen, ergab kein bestimmtes Resultat. Das Dinitrosamin des 2-5-Dimethylpiperazins konnte durch Aluminiumamalgam nicht zur Hydroxylaminverbindung reducirt werden. Ein Dinitramin des Dimethylpiperazins konnte ebenfalls nicht gewonnen werden; es entstand beim Stehenlassen des Dimethylpiperazinnitrats mit Essigsäureanhydrid merkwürdiger Weise das Dinitrosamin vom Schmelzp. 173°. *Sd.*

Im Anschluss an seine früheren Arbeiten über *Pyrazine und Piperazine* hat C. Stöhr[1]) das bisher bekannte und in zahlreichen Einzelabhandlungen zerstreute Material über die Homologen des Piperazins vergleichend in einer Abhandlung zusammengestellt, die besonders die physikalischen Constanten der Basen und ihrer nächsten Abkömmlinge berücksichtigt und mehrfach Ergänzungen der früheren Mittheilungen giebt. Während Pyrazin selbst, sowie Methylpyrazin, bei der Reduction mit Natrium in alkoholischer Lösung nur je ein Piperazin liefern, erhält man aus den mehrfach substituirten Pyrazinbasen stets je zwei stereoisomere Piperazine, von denen eines meist in vorwiegender Menge entsteht. Zur Trennung der beiden Isomeren findet meist vortheilhaft die verschiedene Löslichkeit der Chlorhydrate in Alkohol Verwendung. Eine gegenseitige Umwandlung der beiden Formen in einander ist bisher nicht gelungen. Als Schmelz- resp. Siedepunkte der wasserfreien, über Natrium destillirten Basen wurde gefunden:

		Schmelzp.	Siedep.
2-5-Dimethylpiperazine:	α . . .	118—119°	162°
"	β . . .	114—115°	162°
Trimethylpiperazine:	α . . .	fest	169—169,5°
"	β . . .	ölig	174—175°

[1]) J. pr. Chem. [2] 55, 49—77.

		Schmelzp.	Siedep.
Dimethyläthylpiperazine:	α . . .	fest	176°
"	β . . .	ölig	185—186°
Tetramethylpiperazine[1]):	α . . .	37°	177°
"	β . . .	ölig	181°

C. Stöhr und W. Detert[2]) beschrieben die Tricarbonsäure des Pyrazins, die sie bei der Oxydation des Dimethyläthylpyrazins mittelst Permanganat gewannen. Die Säure krystallisirt mit 2 Mol. Krystallwasser, schmilzt lufttrocken bei 146°, entwässert gegen 180° und zeigt keine Neigung zur Bildung saurer Salze. Sie spaltet schon bei längerem Kochen der wässerigen Lösung Kohlensäure ab. Das alleinstehende Carboxyl an Stelle 2 ist am festesten gebunden, so dafs bei der Kohlensäureabspaltung vorwiegend ein Gemenge von 2-5- und 2-6-Pyrazindicarbonsäure entsteht:

```
                                        N
                                    HC/  \C—COOH
             N                        |    |
      HC/ 4  \C—COOH    ↗      COOH—C\   /CH
        |3   5|                        N
        |2   6|                        N
COOH—C\  1  /C—COOH     ↘          HC/  \CH
          N                           |    |
                                COOH—C\   /C—COOH
                                         N
```

Erstere ist bereits früher als Oxydationsproduct des 2-5-Dimethylpyrazins beschrieben worden; letztere bildet monokline Nadeln oder Prismen vom Schmelzp. 217 bis 218°. Ihre Formulirung als 2-6-Dicarbonsäure wird durch ihre Unfähigkeit zur Anhydridbildung beim Kochen mit Essigsäureanhydrid wahrscheinlich gemacht.

Felix B. Ahrens und Georg Meifsner. Ueber Dimethylpyrazin[3]). — Dimethylpyrazin, $C_6H_8N_2$, läfst sich aus Isonitrosoaceton durch Elektrolyse herstellen. Letzteres wird zu diesem Zwecke in der 10fachen Menge 5proc. Schwefelsäure gelöst; auf diese Lösung läfst man drei bis fünf Stunden einen Strom von 3 bis 7 Amp. pro 100 qcm und 4 bis 6 Volt einwirken. Die Elektrolyse wird bis zur sehr lebhaften Wasserstoffentwickelung fortgesetzt. Um die saure Flüssigkeit von unverändertem Isonitrosoaceton zu befreien, wurde dieselbe mit Aether extrahirt, sodann mit Alkali übersättigt und so lange destillirt, bis das Destillat noch

[1]) JB. f. 1893, S. 1873. — [2]) J. pr. Chem. [2] 55, 248—262. — [3]) Ber. 30, 532—533.

alkalisch überging. Das Dimethylpyrazin wurde aus dem angesäuerten Destillat mit Quecksilberchloridlösung gefällt. Dieses Dimethylpyrazinquecksilber krystallisirt in schwer löslichen Blättchen. Zur Identificirung wurden Chlorhydrat und Platindoppelsalz hergestellt. *Bru.*

P. Cazeneuve und Moreau. Sur les diuréthanes aromatiques de la pipérazine [1]). — Durch Erwärmen von Piperazin mit molekularen Mengen der Kohlensäureester des Phenols, α- und β-Naphtols und des Guajacols in alkoholischer Lösung wurden in fast quantitativer Ausbeute die entsprechenden *Diurethane* der Formel

$$R{-}O{-}CO{-}N{<}^{C_2H_4}_{C_2H_4}{>}N{-}CO{-}OR$$

erhalten, welche bei directer Einwirkung dieser Substanzen auf einander, ohne Alkohol, nicht entstehen. Die Producte sind in Wasser unlösliche Krystallmassen. Das *Diphenolurethan des Piperazins* ist in kaltem Alkohol, in Aether und Benzol schwer, leichter in heifsem Alkohol und in Chloroform löslich und schmilzt bei 177 bis 178°. — Das *Guajacolderivat* schmilzt bei 181°. — Die *Naphtolderivate* sind auch in kochendem Alkohol schwer löslich, unlöslich in Aether, löslich in siedendem Benzol, Chloroform und Nitrobenzol. Das α-Naphtolderivat schmilzt bei 190 bis 191°, das β-Derivat gegen 220°. Durch alkoholisches Kali bei 150° und durch heifse Schwefelsäure werden die Producte verseift. *Tf.*

Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer und Co. in Elberfeld. Verfahren zur Darstellung wasserlöslicher basischer Azinfarbstoffe. D. R.-P. Nr. 92014 [2]). — Bei dem Verfahren zur Darstellung wasserlöslicher *Azinfarbstoffe* [3]) ist es nicht nothwendig, von salzsauren Salzen der Amidoazokörper auszugehen, sondern man kann auch die freien Basen in Eisessiglösung direct mit Aminen erhitzen, um zu den Farbstoffen zu gelangen. Als Ersatz für die dialkylirten Amidoazokörper können in dem Verfahren auch die Monoalkylsubstitutionsproducte und die in der Amidogruppe nicht substituirten Amidoazokörper gewählt werden. Ferner lassen sich als Amine auch gewisse Alkyl- oder Alphylsubstitutionsproducte des m-Phenylen- und Toluylendiamins verwenden. *Sd.*

Farbwerke vorm. Meister, Lucius und Brüning in Höchst a. M. Verfahren zur Darstellung rother basischer Phenazinfarbstoffe. D. R.-P. Nr. 90565 [4]). — Man erhält einen rothen basischen *Phenazinfarbstoff*, wenn man in dem in der Patent-

---

[1]) Compt. rend. **125**, 1182—1184. — [2]) Patentbl. **18**, 378. — [3]) Daselbst 15, 862; D. R.-P. Nr. 77116 vom 23. April 1892. — [4]) Patentbl. **18**, 120.

schrift Nr. 69188 [1]) beschriebenen Verfahren das Nitrosodimethylanilin durch Nitrosomonobenzyl-o-toluidin oder Benzolazomonobenzyl-o-toluidin ersetzt. Der erhaltene Farbstoff färbt gelbstichiger als Safranin und ist echter als dieses. *Sd.*

Badische Anilin- und Sodafabrik in Ludwigshafen a. Rh. Verfahren zur Darstellung von Sulfosäuren des peri-Oxyphenanthronaphtazins. D. R.-P. Nr. 90212 [2]). — α_1-β_1-α_4-Diamidonaphtol wird mit Phenanthrenchinon zu *Oxyphenanthronaphtazin* condensirt und dieses in *Sulfosäuren* übergeführt; oder es werden Sulfosäuren des α_1-β_1-α_4-Diamidonaphtols mit Phenanthrenchinon direct zu in Wasser löslichen Farbstoffen condensirt. Die erhaltenen Sulfosäuren sind gelbe Wollfarbstoffe von grofser Echtheit. *Sd.*

Badische Anilin- und Sodafabrik in Ludwigshafen a. Rh. Verfahren zur Darstellung von Sulfosäuren von β-Oxyphenanthronaphtazinen. D. R.-P. Nr. 90213 [3]). — α_1-β_1-Diamidonaphtalinsulfosäuren (mit Ausnahme der α_1-β_1-Diamidonaphtalin-α_2-monosulfosäure und der α_1-β_1-Diamidonaphtalin-α_3-monosulfosäure) werden mit Phenanthrenchinon condensirt, die entstandenen *Phenanthronaphtazinsulfosäuren* mit Alkalien verschmolzen und die erhaltenen Producte (wenn sie in Wasser nicht löslich sind) in bekannter Weise sulfonirt. Die gebildeten gelben Wollfarbstoffe sind sehr echt und lösen sich in Wasser oder verdünnter Natronlauge auf. *Sd.*

F. Kehrmann und W. Schaposchnikoff. Ueber Salze des Phenylphenazoniums und Phenylnaphtophenazoniums sowie über die Einwirkung von Alkalien und Aminen auf dieselben [4]). — In Fortsetzung früherer Arbeiten [5]) wurden nunmehr noch einige Salze des *Phenylphenazoniums* dargestellt und die Einwirkung von Alkalien und Aminen auf die Salze des Phenylphenazoniums und Phenylnaphtophenazoniums studirt. Das *Dichromat des Phenylphenazoniums*, $(C_{18}H_{13}N_2)_2 . Cr_2O_7$, fällt aus der Lösung des Chlorids mittelst Kaliumdichromatlösung in violettbraunen Flocken aus, welche sich beim Umkrystallisiren aus heifsem Wasser in kleine ockergelbe Prismen verwandeln. Das *Platindoppelsalz*, $(C_{18}H_{13}N_2)_2 . PtCl_6$, bildet ein braungelbes, glitzerndes, schwer lösliches Pulver, das *Golddoppelsalz*, $C_{18}H_{13}N_2 . AuCl_4$, einen schweren, fast unlöslichen ockergelben Niederschlag. Das *Chlorid* konnte bisher nur in wässeriger Lösung erhalten werden. Das *Jodid* bildet einen braunen krystallinischen, das *Mercurichloriddoppelsalz* und das

[1]) Patentbl. 14, 725. — [2]) Daselbst 18, 76. — [3]) Daselbst. — [4]) Ber. 30, 2620—2628. — [5]) Ber. 29, 2316.

Pikrat einen orangegelben, ebenfalls krystallinischen Niederschlag. — Wird die concentrirte Lösung des Eisendoppelsalzes des Phenylphenazoniums mit verdünntem Alkohol und überschüssiger Natronlauge versetzt, dann filtrirt und in das Filtrat während einiger Stunden Luft eingeleitet, so entsteht in großer Menge (50 Proc.) das von Joubert[1]) beschriebene *Aposafranon*. Wirkt auf das genannte Eisendoppelsalz alkoholisches Ammoniak ein, so bildet sich *Aposafraninchlorid*. In ähnlicher Weise liefert das Eisendoppelsalz des Phenylphenazoniums mit Dimethylamin das *Dimethylaposafranin*, dessen *Nitrat* $C_{20}H_{18}N_3 . NO_3 + \frac{1}{2} H_2O$ dicke bronzeglänzende Prismen bildet, welche sich in Wasser mit schön violetter Farbe leicht lösen. Das *Dimethylaposafranin-Platinchlorid*, $(C_{20}H_{18}N_3Cl)_2PtCl_4$, bildet bronzeglänzende, in kaltem Wasser unlösliche Krystallkörner, das *Dimethylaposafranindichromat*, $(C_{20}H_{18}N_3)_2 . Cr_2O_7$, ein braunviolettes Krystallpulver. Das *Jodid*, *Mercurichloridsalz* und das *Pikrat* sind in Wasser sehr wenig löslich. In englischer Schwefelsäure lösen sich die Salze des Dimethylaposafranins mit blaugrüner Farbe. Alkalien bringen in den Lösungen der Salze keine Fällung hervor; kocht man die alkalisch gemachte Lösung, so entwickelt sich Dimethylamin und es entsteht Aposafranon. — Läßt man Anilin auf das Eisendoppelsalz des Phenylphenazoniums einwirken, so entsteht neben dem schon bekannten *Anilidophenylaposafraninchlorid* das von Fischer und Hepp[2]) beschriebene *Phenylaposafraninchlorid*. — Ganz analog wie beim Phenylphenazonium entsteht bei der Einwirkung von Natronlauge auf Phenylnaphtophenazoniumsalze das *Rosindon* und bei der Einwirkung von Ammoniak auf dieselben Salze das *Rosindulinchlorid*. Läßt man jedoch unter sonst gleichen Umständen Dimethylamin auf die Salze des Phenylnaphtophenazoniums einwirken, so bildet sich das *Dimethylrosindulin*, dessen *Nitrat* $C_{24}H_{20}N_4O_3 + \frac{1}{2} H_2O$ in prächtigen, grünglänzenden Prismen krystallisirt, welche sich in Wasser oder Alkohol leicht mit gelbstichig fuchsinrother Farbe ohne merkliche Fluorescenz auflösen. Alkalien erzeugen in diesen Lösungen in der Kälte keine Veränderung; kocht man aber, so entwickelt sich Dimethylamin und es scheidet sich Rosindon aus. In englischer Schwefelsäure lösen sich die Salze des Dimethylrosindulins mit blaugrüner Farbe. Das *Platindoppelsalz*, $(C_{24}H_{20}N_3)_2 . PtCl_6$, und das *Dichromat*, $(C_{24}H_{20}N_3)_2 . Cr_2O_7$, bilden in Wasser kaum lösliche, krystallinische, rothviolette beziehungsweise dunkelrothe Niederschläge. *Sd.*

[1]) Ber. 28, 275. — [2]) Dieser JB., S. 2610.

F. Kehrmann und W. Helwig. Ueber die Salze des Phenylisonaphtophenazoniums und die Einwirkung von Aminbasen auf dieselben [1]). — Wie bekannt, condensirt sich β-Naphtochinon mit Phenyl-o-phenylendiamin im Wesentlichen unter Bildung von *Phenylisonaphtophenazonium* [2]). Es wurden nunmehr einige Salze dieses Körpers, sowie die Einwirkung von Aminen auf denselben studirt. Das *Eisendoppelsalz des Phenylisonaphtophenazoniums*, $C_{22}H_{15}N_2Cl + FeCl_3$, krystallisirt aus Alkohol in orangegelben, glänzenden, blätterigen Krystallen vom Schmelzp. 200,5°, welche von Wasser leicht, von siedendem Alkohol und Eisessig ziemlich leicht aufgenommen werden und sich in englischer Schwefelsäure mit rothvioletter Farbe ohne Fluorescenz auflösen. Das *Nitrat* der Base $C_{22}H_{15}N_3O_3$ krystallisirt aus Wasser in derben, rothgelben Krystallen und schmilzt bei 229°. Das *Platindoppelsalz*, $(C_{22}H_{15}N_2)_2PtCl_6$, bildet ein orangerothes Krystallpulver, das *Goldchloriddoppelsalz*, $C_{22}H_{15}N_2 . AuCl_4$, ein bei 240° schmelzendes Krystallpulver und das *Dichromat*, $(C_{22}H_{15}N_2)_2 . Cr_2O_7$, ein rothes Krystallpulver. Das *Jodid* fällt aus der Lösung des Nitrats mittelst Jodkaliumlösung als krystallinischer, dunkelbrauner, in Wasser unlöslicher Niederschlag aus; das *Quecksilberdoppelsalz* ist ebenfalls in Wasser unlöslich, krystallisirt aber aus Alkohol in rothgelben Prismen. — Bei längerer Einwirkung von alkoholischem Ammoniak und später von Salzsäure auf die Salze des Phenylisonaphtophenazoniums bildet sich das *3-Amino-phenylisonaphtophenazoniumchlorid* (*Isorosindulinchlorid Nr. 4*), $C_{22}H_{16}N_3Cl$, welches in violettrothen Nadeln krystallisirt. Das Salz löst sich in Wasser und Alkohol leicht mit fuchsinrother Farbe und rother Fluorescenz auf. Englische Schwefelsäure löst es mit braunvioletter Farbe. Ammoniak und Natriumcarbonat scheiden erst nach längerem Stehen oder beim Kochen, Aetznatron dagegen schon in der Kälte die Base ab. Das *Platindoppelsalz* der Base, $(C_{22}H_{16}N_3)_2 . PtCl_6$, bildet schwer lösliche violette Nädelchen; das *Nitrat* fällt aus der concentrirten Lösung des Chlorids mittelst Salpetersäure in kupferglänzenden, flachen Prismen aus. In der Lösung des Chlorids erzeugen Jodkalium einen rothvioletten, Quecksilberchlorid ebenfalls einen rothvioletten, rasch krystallinisch werdenden, und Kaliumdichromat einen violettbraunen Niederschlag. Die Lösungen sämmtlicher Salze schmecken bitter. — Dimethylamin erzeugt in ähnlicher Weise mit Phenylisonaphtophenazoniumsalzen das *3-Dimethylamino-phenylisonaphtophenazonium* (*Dimethylisorosindulin*),

[1]) Ber. 30, 2629—2636. — [2]) JB. f. 1896, S. 1865 ff.

dessen *Nitrat*, $C_{24}H_{20}N_3 . NO_3$, in indigblauen Prismen krystallisirt. Dieses Salz schmilzt bei 220° unter Zersetzung und ist in Wasser und Alkohol mit blauer Farbe löslich. Englische Schwefelsäure löst es mit brauner Farbe. Das *Golddoppelsalz* der Base, $C_{24}H_{20}N_3 . AuCl_3$, bildet violettblaue, bei 200 bis 203° unter Zersetzung schmelzende, fast unlösliche Krystalle; das *Platindoppelsalz*, $(C_{24}H_{20}N_3)_2 . PtCl_6$, gleicht dem Goldsalz vollständig. — Läfst man Anilin auf die Salze des Phenylisonaphtophenazoniums einwirken, so bildet sich in theoretischer Ausbeute das *3-Phenylaminophenylisonaphtophenazonium* (*Phenylisorosindulin*), dessen *Chlorid*, $C_{28}H_{20}N_3Cl$, ein schweres, kupferglänzendes, in kaltem Wasser fast unlösliches Krystallpulver ist. In heifsem Wasser und Alkohol löst sich das Salz mit dunkelblauer Farbe ohne Fluorescenz auf. Englische Schwefelsäure nimmt es mit brauner Farbe auf. Auch das *Nitrat* der Base ist fast unlöslich in Wasser. In den wässerigen Lösungen des Chlorids erzeugen Kaliumdichromat, Quecksilberchlorid und Jodkalium unlösliche Niederschläge; Aetzalkalien und Carbonate fällen dagegen die freie Base als rein blauen, allmählich krystallinisch werdenden Niederschlag aus. Das *Platindoppelsalz*, $(C_{28}H_{20}N_3)_2 . PtCl_6$, bildet einen blauen, krystallinischen, in Wasser unlöslichen Niederschlag. — Zum Nachweise des *Phenylnaphtophenazoniums* in dem Reactionsproduct von β-Naphtochinon auf o-Aminodiphenylamin kann die Thatsache benutzt werden, dafs diese Verbindung bei längerer Einwirkung von Dimethylamin unter vorübergehender Bildung von Dimethylrosindulin schliefslich in Rosindon verwandelt wird, während das sich gleichzeitig bildende Dimethylisorosindulinsalz gegen überschüssiges Dimethylamin beständig ist. *Sd.*

F. Kehrmann und O. Feder. Ueber das fünfte Isomere des Rosindulins[1]). — Durch Condensation von salzsaurem Nitroaminodiphenylamin (aus 1-2-4-Dinitrodiphenylamin mit Schwefelalkalien erhalten) mit Amino-β-naphtochinon (Oxynaphtochinonimid) in alkoholischer Lösung und Behandeln des Reactionsproductes mit Salzsäure konnte ein *Nitro-Rosindulinchlorid* gewonnen werden, welches ein dunkelrothes, grünglänzendes und ziemlich schwer in Wasser lösliches Krystallpulver bildet. Die Lösungen desselben sind bedeutend gelbstichiger gefärbt als die des Rosindulinchlorids; die alkoholische Lösung zeigt eine gelbliche Fluorescenz. In englischer Schwefelsäure löst sich die Substanz mit gelbgrüner Farbe. Behandelt man dieses Nitro-Rosindulinchlorid in schwefel-

---

[1]) Ber. 30, 2637—2641.

saurer Lösung mit Natriumnitrit und dann mit Alkohol, so wird die Amidogruppe eliminirt und es entsteht das *2-Nitro-phenyl-naphtophenazonium*, dessen *Eisenchloriddoppelsalz*, $C_{22}H_{14}N_3O_2Cl + FeCl_3$, ein rothbraunes, sandiges Krystallpulver bildet. Das *Nitrat*, $C_{22}H_{14}N_3O_2 . NO_3$, krystallisirt in metallgrünen Nadeln, welche sich in Wasser leicht mit gelbrother Farbe auflösen. Es läfst sich nicht ohne Zersetzung auf 100° erhitzen; erwärmt man seine wässerige Lösung, so scheidet sich *Nitrorosindon* ab. Das *Chlorid*, $C_{22}H_{14}N_3O_2Cl + 2H_2O$, bildet etwas beständigere grüne Nadeln, welche sich in englischer Schwefelsäure mit rothvioletter Farbe auflösen. Das *Platindoppelsalz*, $(C_{22}H_{14}N_3O_2)_2 . PtCl_6$, das *Dichromat*, $(C_{22}H_{14}N_3O_2)_2 . Cr_2O_7$, und das *Aurochlorat*, $(C_{22}H_{14}N_3O_2) . AuCl_4$, sind unlösliche gelbrothe Verbindungen. Erwärmt man das Nitrophenylnaphtophenazonium mit Zinnchlorür, Salzsäure und Alkohol, so scheidet sich das *Zinndoppelsalz des 2-Amino-Phenyl-naphtophenazoniums* aus. Das entsprechende *Chlorid* (*Isorosindulin-chlorid*), $C_{22}H_{16}N_3Cl$, bildet schwarzviolette Nadeln, welche in reinem Wasser leicht mit charakteristischer braunvioletter Farbe löslich sind. Concentrirte Salzsäure färbt das Salz gelbroth, indem das zweisäurige Chlorid entsteht. Concentrirte Schwefelsäure löst das Chlorid mit rothvioletter Farbe auf; verdünnt man diese Lösung mit Wasser, so geht die Farbe durch Gelbroth in Violettroth über. Das *Nitrat*, $C_{22}H_{16}N_3 . NO_3 + H_2O$, ist in angesäuertem Wasser so gut wie unlöslich; es bildet kleine grauviolette Nadeln. Das *Jodid* ist ein graublauer, in Wasser fast unlöslicher Niederschlag; das *Mercurichloriddoppelsalz* krystallisirt in grauvioletten, schwer löslichen Nädelchen. Das *Platindoppelsalz*, $(C_{22}H_{16}N_3)_2 . PtCl_6$, bildet blauschwarze, in Wasser unlösliche nadelförmige Krystalle. *Sd.*

O. Fischer und C. Giesen. Ueber die Einwirkung von Basen auf Aposafranin [1]). — Im Anschlusse an die Arbeiten von O. Fischer und E. Hepp [2]) wurde nun die Einwirkung von Methylamin, p-Anisidin, Aethylendiamin, o-Amidophenol und o-Naphtylendiamin auf Aposafranin studirt. Die Monamine bilden dabei *Induline*, die Diamine auch *Fluorindine*. *Methylaminoaposafranin*, $C_{19}H_{16}N_4$, wurde durch Erhitzen von salzsaurem Aposafranin, salzsaurem Methylamin, 33 proc. Methylaminlösung und Alkohol auf 100° neben einem schwer löslichen, complexen Körper erhalten. Das Bromid dieses Indulins krystallisirt aus Wasser oder verdünntem Alkohol in braunen Nädelchen. Die Lösungen der einfachsauren Salze sind orangeroth und werden auf Zusatz concentrirter Säuren

[1]) Ber. 30, 2489—2494. — [2]) JB. f. 1896, S. 1857.

fuchsinroth. Die alkoholische Lösung der Salze fluorescirt schwach braun; das Jodid ist in Wasser schwer löslich. Die Lösungen der Base sind gelb und werden durch Essigsäure nur wenig geändert. Das in analoger Weise gewonnene *p-Anisidinaposafranin*, $C_{25}H_{20}N_4O$, krystallisirt aus Alkohol in grünen, beim Reiben elektrisch werdenden Kryställchen, deren Lösungen braun gefärbt sind. Das salzsaure Salz bildet gelbgrüne nadelförmige Krystalle, welche sich in concentrirter Schwefelsäure oder Salzsäure mit violetter Farbe auflösen. Bei der Einwirkung von Aethylendiamin auf Aposafranin entstehen zwei Substanzen, ein Indulin und ein Oxydationsproduct desselben, welches wahrscheinlich ein Fluorindin ist. Das *Indulin*, $C_{20}H_{18}N_4$, gewinnt man beim Erhitzen der Substanzen mit Alkohol am Rückflufskühler während zwei Stunden, Versetzen mit Kalilauge und Wasser und vorsichtiges Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol. Es bildet spiefsige Krystalle mit bläulichgrünem Reflex, welche orangerothe Lösungen ohne Fluorescenz geben, die durch Essigsäure braun, durch verdünnte Mineralsäuren violett gefärbt werden. Die Base löst sich in concentrirter Schwefelsäure mit blauer Farbe. Beim Erhitzen oder leichter noch durch Behandlung mit Oxydationsmitteln (Quecksilberoxyd) geht die Base in den fluorindinartigen *Körper* $C_{20}H_{16}N_4$ über, welcher sich auch beim Erhitzen der Mischung von Aposafranin mit Aethylendiamin auf 150 bis 160° bildet. Dieses Fluorindin krystallisirt aus Nitrobenzol als grünglänzendes, krystallinisches Pulver aus, welches sich in concentrirter Schwefelsäure mit blauer Farbe auflöst. Es ist in den meisten Lösungsmitteln schwer löslich; die gelben Lösungen zeigen eine schöne grüngelbe Fluorescenz. Beim Erhitzen sublimirt die Substanz theilweise. Beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid entsteht eine *Monoacetylverbindung* $C_{22}H_{18}N_4O$. o-Amidophenol und Aposafranin liefern beim Kochen ihrer alkoholischen Lösung eine aus Benzoësäureäthylester in braunrothen Nädelchen krystallisirende *Base* $C_{24}H_{15}N_3O$, deren Lösungen blutroth fluoresciren. In concentrirter Schwefelsäure löst sich die Substanz mit tiefblauer Farbe. Dieses Product ist offenbar gleichzeitig ein Oxazin und Azin und dürfte als *Triphenoxazin-N-phenylazin* anzusprechen sein. Aus o-Naphtylendiamin und Aposafranin entsteht auch ein fluorindinartiger Körper, dessen rothe alkoholische Lösung eine blutrothe Fluorescenz zeigt und beim Ansäuern blau wird. *Sl.*

O. Fischer u. E. Hepp. Einwirkung von Chlorphosphor auf Rosindon und Aposafranon[1]. — Läfst man auf eine Lösung von

[1]) Ber. 30, 1827—1831.

Rosindon in Phosphoroxychlorid Phosphorpentachlorid einwirken, so entsteht das *Chlornaphtophenazoniumchlorid*, $C_{22}H_{14}N_2Cl_2$, welches aus Alkohol in schönen röthlichgelben, metallisch glänzenden Blättchen krystallisirt. Diese salzartige Verbindung löst sich leicht in Wasser, ziemlich leicht in Alkohol, hingegen in Aether oder Ligroin gar nicht auf. Die alkoholische Lösung fluorescirt schwach grünlich. In concentrirter Schwefelsäure löst sich das Chlorid mit schön kirschrother Farbe ohne Dichroismus auf. Alkalien und selbst Natriumacetat führen den Körper wieder in Rosindon über. Durch doppelten Austausch mit Brom- oder Jodkalium, oder mit Kaliumnitrat erhält man aus dem Chlorid das *Bromid*, das schwer lösliche *Jodid* und das schwer lösliche *Nitrat*. Das *Goldsalz*, $C_{22}H_{14}N_2Cl_2 + AuCl_3$, sowie das *Platinsalz*, $(C_{22}H_{14}N_2Cl_2)_2PtCl_4$, krystallisiren in Nadeln. Die Salze des Chlornaphtophenazoniums liefern mit Ammoniak, Anilin, Toluidinen, Naphtylaminen schon in der Kälte leicht die *Rosinduline*. *Methylrosindulin*, aus Chlornaphtophenazoniumchlorid und Methylamin erhalten, bildet grünlich schimmernde, in reinem Wasser nicht unbeträchtlich lösliche Nadeln, welche sich in Benzol oder Aether mit gelbrother Farbe leicht, in Ligroin jedoch nur schwer auflösen. Beim Erhitzen wird die Base bei 175° tief schwarzglänzend und schmilzt bei 180 bis 182° zusammen. In concentrirter Schwefelsäure löst sie sich mit grüner Farbe auf. Die rosa gefärbten Lösungen der Salze in Alkohol fluoresciren feurig. Das *Nitrat* krystallisirt in grünglänzenden Spiefsen. In ähnlicher Weise wurde das *Aethylrosindulin* mittelst Aethylamin gewonnen. Es ist identisch mit dem aus Benzolazo-α-äthylnaphtylamin hergestellten Körper[1]) und schmilzt bei 184°. — *Aposafranon* liefert beim Behandeln mit Phosphorpentachlorid das *Chlorphenylphenazoniumchlorid*, $C_{18}H_{12}N_2Cl_2$, welches blau schimmernde, braungelbe Kryställchen bildet. Das entsprechende *Jodid* ist ein schwer löslicher, grüngelber Körper. Versetzt man die Lösung des Chlorids mit Anilin, so entsteht mit Leichtigkeit das Salz des *Phenylaposafranins*. Die freie Base bildet tief dunkle Prismen, welche sich (gleichwie die Salze) in Alkohol mit schön blauvioletter Farbe auflösen und bei 201° schmelzen. In concentrirter Schwefelsäure löst sich die Base mit grasgrüner Farbe, in Wasser ist sie nur spurenweise löslich. Die meisten Salze sind in Wasser leicht löslich; das Nitrat fällt aus den Salzlösungen jedoch auf Zusatz von Salpeterlösung in Form kupferbronzeglänzender, langer Nadeln aus, welche häufig gekrümmt sind. *Sd.*

---

[1]) JB. f. 1890, S. 1001.

Farbwerke vorm. Meister, Lucius und Brüning in Höchst a. M. Verfahren zur Darstellung safraninartiger Farbstoffe. D. R.-P. Nr. 94238[1]). — Condensirt man einseitig alkylirte Safranine mit ungesättigten Aldehyden oder Ketonen oder deren Generatoren und oxydirt die Producte (oder condensirt und oxydirt gleichzeitig), so erhält man werthvolle blaue bis graue *safraninartige Farbstoffe.* *Sd.*

Farbwerke vorm. Meister, Lucius und Brüning in Höchst a. M. Verfahren zur Darstellung safraninartiger Farbstoffe[2]). — Ersetzt man in dem Verfahren des Hauptpatentes[3]) den Paraldehyd durch Formaldehyd, condensirt letzteren mit as-Dimethyl- oder as-Diäthylsafranin in stark saurer Lösung und oxydirt das Condensationsproduct, so erhält man sehr echte graue, *safraninartige Farbstoffe.* *Sd.*

A. Cobenzl in Höchst a. M. Grauer Farbstoff. Amer. Pat. Nr. 588397[4]). — Man erhält ein *grau färbendes Safraninderivat* durch Condensation von Alkylrosanilin mit Formaldehyd in Gegenwart einer starken Mineralsäure. Es bildet ein schwarzes Pulver, welches in Wasser leicht, in Alkohol schwer, und in Aether, Benzol und Ligroin unlöslich ist. In concentrirter Schwefelsäure löst es sich mit grüner Farbe. *Sd.*

O. Fischer und E. Hepp. Ueber die Beziehungen der Azoniumbasen zu den Safraninen[5]). — Es wurde das Studium der *Ammoniumverbindungen der Azine*, speciell *des Naphtophenazins*, fortgesetzt[6]). Das *ms-Methylnaphtophenazoniumjodid* erhält man am besten durch Erhitzen von Naphtophenazin mit viel überschüssigem Jodmethyl auf 100 bis 120°. Aus diesem schwer löslichen Jodid kann man das leicht lösliche *ms-Methylnaphtophenazoniumchlorid* durch Behandlung mit Chlorsilber in alkoholischer Lösung gewinnen. Dieses Chlorid krystallisirt in fächerförmig gruppirten, braungelben Nadeln mit 1 Mol. Krystallwasser. Aus der heifsen, verdünnten alkoholischen Lösung desselben scheidet Salpeterlösung das in kaltem Wasser ziemlich schwer lösliche *Nitrat* ab. Das in gleicher Weise mit Kaliumdichromatlösung erhaltene *Chromat* ist sehr schwer löslich, desgleichen die *Platin-* und *Golddoppelsalze.* Das *Naphtophenazoniumbromid* gewinnt man aus Naphtophenazin und Brommethyl; es bildet orangefarbige, leicht lösliche Nadeln. Läfst man Methyl-

[1]) Patentbl. **18**, 819. — [2]) Daselbst, S. 865; D. R.-P. Nr. 94855 vom 5. März 1897. — [3]) Vorstehendes Referat. — [4]) Chemikerzeit. **21**, 742. — [5]) Ber. 30, 391—402. — [6]) JB. f. 1896, S. 1861.

naphtophenazoniumchlorid in alkoholischer Lösung mit concentrirtem Ammoniak unter öfterem Durchschütteln zwei Tage bei mittlerer Temperatur stehen, so scheidet sich Harz ab und es bildet sich *ms-Methylrosindulin*, $C_{17}H_{13}N_3$, dessen *salzsaures Salz* prächtige, metallglänzende, dunkelrothe Nadeln bildet, welche 1 Mol. Krystallwasser enthalten. Die alkoholische Lösung dieses Salzes fluorescirt schön gelb, die wässerige fluorescirt wenig. Aus diesem Salz kann man mit Kalisalpeterlösung das *Nitrat* in dunkelrothen Nadeln, das *Platinsalz* in goldglänzenden, farrenkrautartigen Gebilden, das *Goldsalz* in feurig rothen, verfilzten Nadeln, und das *Quecksilberchloriddoppelsalz* in orangefarbenen Nädelchen gewinnen. Das *jodwasserstoffsaure Salz* fällt aus der heifsen Lösung des Chlorids mit Jodkaliumlösung in gelbrothen, krystallwasserhaltigen Nädelchen aus. Die freie *Base*, vorsichtig mit Kalilauge abgeschieden, krystallisirt in bronzeglänzenden Prismen und gleicht sehr dem Rosindulin; sie zersetzt sich schon langsam bei 100°, stärker bei 138°. *ms-Methylrosindon*, $C_{17}H_{12}N_2O$, läfst sich aus den Methylnaphtophenazoniumsalzen mit Kali in alkoholischer Lösung, leichter aber aus ms-Methylrosindulin durch Erhitzen mit Salzsäure in Eisessiglösung bei 180°, oder verdünnter Schwefelsäure bei 170° gewinnen. Natriumacetat fällt das Indon aus der wässerigen Lösung in rothen Flocken, welche aus heifsem, verdünntem Alkohol in goldglänzenden, ziegelrothen Nadeln erhalten werden können. Das Indon löst sich in concentrirter Schwefelsäure mit kirschrother Farbe und schwachem grünlichgelbem Dichroismus. Schon bei 100° fängt das Indon an, sich zu zersetzen. — Zur Gewinnung von *Safraninon*[1]) *(sym. Amidobenzolindon)*, $C_{18}H_{13}N_3O$, verfährt man am besten in der Weise, dafs man 1 Thl. Phenosafraninchlorhydrat, 1 Thl. krystallisirtes essigsaures Natron und 100 Thle. Wasser unter Druck einige Stunden auf 150° erhitzt. Es bildet prächtige, bläulichgrün schimmernde Prismen, die sich in Wasser mit rother Farbe und bräunlichgelber Fluorescenz lösen. In concentrirter Schwefelsäure löst sich die Substanz dichroistisch (schmutziggrün und violett). Die Base läfst sich diazotiren und auch mit Aldehyden unter Austritt von Wasser vereinigen. Durch Erhitzen mit verdünnten Alkalien unter Druck geht sie in Safranol über. Safraninon giebt nur eine *Monacetylverbindung* in feinen, rothen, über 280° schmelzenden Nädelchen. Die *Salicylaldehydverbindung des Safraninons*, $C_{25}H_{17}N_3O_2$, durch Erhitzen der Bestandtheile auf 100° erhalten, bildet braune, bläulich glänzende Krystalle, und

---

[1]) Ann. Chem. 286, 211; Ber. 28, 284.

wird durch kurzes Kochen mit verdünnter Schwefelsäure wieder in seine Componenten zerlegt. Im *Safranol* läfst sich weder in alkalischer, noch in saurer Lösung mehr als ein Hydroxyl nachweisen. Mit Kalilauge und Jodäthyl in alkoholischer Lösung wurde nur der *Safranolmonoäthyläther*, $C_{20}H_{16}N_2O_2$, erhalten. Das *salzsaure Safranol* kann in blauschimmernden Blättchen gewonnen werden, wenn man die alkoholische Safranollösung mit concentrirter Salzsäure versetzt. Das Salz dissociirt mit Wasser. *Acetylsafranol*, $C_{20}H_{14}N_2O_3$, krystallisirt in grünlich glänzenden, rothen Prismen vom Schmelzp. 265 bis 268°. — *Monomethylphenosafranin* wird durch Zusammenoxydiren von p-Monomethylphenylendiamin und Anilin (2 Mol.) gewonnen. Dessen *salzsaures Salz*, $C_{19}H_{17}N_4Cl$, bildet cantharidengrüne Prismen, deren wässerige Lösung von verdünnter Mineralsäure blauviolett bis blau gefärbt wird. In concentrirter Schwefelsäure löst es sich blaugrün. Es enthält eine diazotirbare Amidogruppe. Mit Essigsäureanhydrid erhitzt, entsteht das *Acetylmonomethylphenosafranin*, $C_{21}H_{19}N_4OCl$, in rothen, grün glänzenden Krystallen. — Die Einwürfe von Kehrmann[1]) und von Nietzki[2]), betreffend die Formeln der Safranine, wurden in eingehender Besprechung widerlegt. *Sd.*

Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer u. Co. in Elberfeld. Verfahren zur Darstellung von Farbstoffen der Safraninreihe. D. R.-P. Nr. 90256[3]). — Anstatt von den p-Diaminen nach dem Hauptpatent[4]) auszugehen, kann man die entsprechenden p-Nitrosoverbindungen oder Chinondichlordiimide mit den Monaminen in Reaction bringen. *Sd.*

F. Kehrmann u. W. Schaposchnikoff. Ueberführung des Phenylphenazoniums in Phenosafranin und des Isorosindulins von Nietzki und Otto in Naphtophenosafranin[5]). — Wenn man eine alkoholische Lösung eines Acetylaposafraninsalzes mit wässerigem Ammoniak versetzt und die Lösung einige Stunden unter zeitweiligem Schütteln an der Luft stehen läfst, so geht die anfangs blauviolette Farbe der Lösung in ein klares Fuchsinroth über und enthält dann *Monacetylphenosafranin*, welches, mit Salzsäure kurze Zeit gekocht, *Phenosafraninchlorid* liefert. Da die Phenazoniumsalze in alkoholischer Lösung mit Ammoniak leicht in Aposafraninsalze übergeführt werden, kann man also die ersteren auch in Phenosafraninsalze verwandeln. In gleicher Weise liefert das

---

[1]) JB. f. 1896, S. 1867. — [2]) JB. f. 1896, S. 1865. — [3]) Patentbl. **18**, 89. — [4]) Daselbst **17**, 775; D. R.-P. Nr. 88954 vom 27. Jan. 1895. — [5]) Ber. **30**, 1565—1572.

Acetylisorosindulinchlorid [welches aus dem *Isorosindulin* von Nietzki und Otto[1]) erhalten werden kann und das orangegelbe, messingglänzende Blättchen bildet] beim Behandeln mit Alkohol, Ammoniak und Luftsauerstoff das *Monoacetylnaphtophenosafraninchlorür*, dessen *Platindoppelsalz*, $(C_{24}H_{19}N_4OCl)_2 + PtCl_4$, einen flockigen, langsam krystallinisch werdenden, rothbraunen Niederschlag bildet. Durch Abspaltung der Acetylgruppe mit alkoholischer Salzsäure erhält man dann das *Naphtophenosafraninchlorid*, $C_{22}H_{17}N_4Cl$, welches cantharidengrüne Krystallkörner bildet, und sich in Wasser und Alkohol mit blaustichig ponceaurother Farbe und orangegelber Fluorescenz auflöst. In Schwefelsäure löst es sich mit blaugrüner Farbe, welche beim Verdünnen schmutzigblau und dann rosenroth wird. Das *Platindoppelsalz* bildet ein dunkelrothes, in Wasser unlösliches Krystallpulver, das *Nitrat* grüne, in kaltem Wasser wenig lösliche Nadeln. Das *Jodür*, *Mercurichloriddoppelsalz* und das *Chromat* sind in Wasser fast unlösliche, braune Niederschläge. Aus concentrirten Lösungen des Chlorids fällen überschüssige Alkalicarbonate das in leicht löslichen, rothen Nadeln krystallisirende *Carbonat* aus. Aetznatron scheidet die Base als violettrothen, in Aether löslichen Niederschlag aus. Sämmtliche lösliche Salze schmecken bitter. — Aus dem Angeführten wird gefolgert, daſs das Acetylrosindulin und das Acetylisorosindulin wahrscheinlich als Derivate des β-Naphtochinons aufzufassen sind. Endlich wurden die von Fischer und Hepp gezogenen Schlüsse[2]) einer eingehenden Kritik unterworfen. *Sd.*

Ch. Gaſsmann. Ueber die Anwendung organischer Lösungsmittel in der Druckerei[3]). — Die in Folge der geringen Löslichkeit der *Induline* hervorgerufenen Uebelstände bei der Bereitung der Druckfarben sucht man durch Zusatz geeigneter Lösungsmittel für diese Farbstoffe zu beheben. Es wurden nun folgende organische Substanzen auf ihre Eignung zu vorstehendem Zweck geprüft: Glycerinameisensäureester, Glycerinameisensäureessigsäureester, Glycerinessigsäureester, Glycerinmonolävulinsäureester und seine Acetylderivate, Glycerinweinsäureester und seine Acetylderivate, Glyceringlycolsäureessigsäureester, Tannylglycerin und Benzylessigester. Es bieten hiervon ein Interesse für die Druckerei nur: die Glycerinester der Weinsäure und Lävulinsäure und deren Acetylderivate. Dagegen liefern die Glycerinester der Ameisensäure, der Essigsäure und des Tannins unhaltbare Farben. *Sd.*

---

[1]) Ber. 29, 2969. — [2]) Dieser JB., S. 2612. — [3]) Monit. scientif. [4] 11, 630—632.

Triazine und Tetrazine.

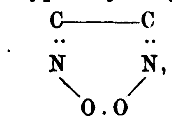
M. Z. Jovitschitsch. Ueber Verbindungen, welche einen bis jetzt unbekannten Ring enthalten[1]). — Für das Einwirkungsproduct von salpetriger Säure auf das Anilinderivat des Oximidoessigsäureesters kommen drei Formeln in Betracht:

I. $C_6H_5N—C.COOC_2H_5$ (N an NO, C an NOH), d. h.

```
    C6H5N—C.COOC2H5               C6H5N—CH.COOC2H5
I.      |  ||                 II.     .    .
       NO NOH                        NO.  NO

              C6H5N————CH.COOC2H5
        III.     .      .
                 N——————N
                  \    /
                   O.O
```

Die Formeln I. und II. können jedoch als ausgeschlossen gelten, da die Liebermann'sche Reaction nicht erhalten wird; auch gelang es nicht, wie man nach Formel I. erwarten sollte, durch Kochen mit verdünnten Säuren Hydroxyl abzuspalten. Ebenso wenig gelang die nach Formel II. zu erwartende Reduction der Nitrosogruppen zu den Amidogruppen. Es ist daher anzunehmen, dafs hier eine dem Oximhyperoxydring:



analoge Ringbildung (III.) vorliegt. Dafür spricht auch der Umstand, dafs sich diese Körper ebenso wie die Hyperoxyde durch grofse Beständigkeit gegen Alkalien und Säuren auszeichnen. Zur Darstellung dieses Ringcomplexes läfst man zunächst ätherische Lösungen von Anilin und Chloroximidoessigsäureester auf einander einwirken; man erhält so glatt das Ausgangsmaterial: $C_6H_5NH.C(:NOH.COOC_2H_5)$. Durch Umkrystallisiren aus heifsem verdünntem Alkohol erhält man diese Verbindung in schönen langen Prismen vom Schmelzp. 109°. Die in kaltem Wasser fast unlösliche Verbindung giebt beim Kochen mit Alkali Carbylamingeruch. In einer Kältemischung wird eine concentrirte Kaliumnitritlösung mit der ätherischen Lösung des Anilinoximidoessigesters übergossen und allmählich Schwefelsäure zugefügt, wobei sich die gelbe Verbindung ausscheidet. Aus verdünntem Alkohol krystallisirt die neue Verbindung in sehr schönen, orangegelben Schuppen, die sich unter vorhergehender Bräunung bei 169° zer-

[1]) Ber. 30, 2426—2431.

setzen. Alkalizusatz verursacht intensiv violette Färbung. Beim Erwärmen mit Alkali schlägt die Farbe schnell in Tiefroth um, gleichzeitig tritt Abspaltung von Kohlensäure ein. Aus der Lösung fällt nach dem Neutralisiren die Verbindung

C_6H_5N——CH_2
| |
N——N
\ /
O.O

aus, die in feinen Nadeln mit 1 Mol. H_2O krystallisirt. Das Wasser wird bei 140° abgegeben, bei 190° tritt Rothfärbung, bei 206° Zersetzung ein. Der Körper ist in verdünnten Säuren und Alkalien löslich. Die rothen alkalischen Lösungen werden durch Kohlensäure entfärbt. Der Körper ist beständig gegen Alkalien. Als Nebenproduct des ersten Ringkörpers wurden gelbe, fluorescirende Prismen unbekannter Zusammensetzung erhalten. *Mr.*

E. Noelting und F. Wegelin. Ueber einige Triazinderivate des Chrysoidins und des o-Amidoazotoluols[1]). — Die von Goldschmidt und Rosell[2]) aufgefundene Reaction von Benzaldehyd mit o-Amidoazoverbindungen unter Bildung von *Triazinderivaten* wurde auf das Chrysoidin und o-Amidoazotoluol ausgedehnt. Chrysoidin liefert mit Benzaldehyd, in Gegenwart von Salzsäure und Methylalkohol condensirt, die *Base* $C_{19}H_{16}N_4$, welche ein gelbliches, undeutlich krystallinisches Pulver bildet, das bei 223° unter Zersetzung schmilzt. Die Base löst sich leicht in Alkohol, Aceton, Benzol, Toluol und Xylol, schwer in Chloroform, und ist in Ligroin unlöslich. Das *Sulfat* der Base ist relativ schwer in Wasser löslich und kann zur Reinigung der Base benutzt werden. Das *Acetylderivat*, $C_{19}H_{15}N_4 . C_2H_3O$, bildet ein weifses, krystallinisches Pulver, das sich in Alkohol und Eisessig sehr leicht, in Aceton, Benzol und Chloroform schwerer und in Ligroin gar nicht löst. Es färbt sich beim Erhitzen auf 188° dunkel und schmilzt bei 216°. Das *Benzoylderivat*, $C_{19}H_{15}N_4 . C_7H_5O$, ist ein weifses, in Aceton, Ligroin und Toluol unlösliches, in Alkohol und Eisessig lösliches Pulver, welches bei 221° nach vorheriger Schwärzung schmilzt. Das Triazin aus Chrysoidin läfst sich leicht diazotiren; man kann das Chlorhydrat der Diazoverbindung aus concentrirter Lösung (event. durch Aussalzen) als krystallinisch erstarrendes, braunes Oel gewinnen. Diese Diazoverbindung liefert, mit Phenolen und Aminen combinirt, neue *Azofarbstoffe*. Mit β-Naphtol entsteht ein schön rother Farbstoff, $C_{26}H_{21}N_5O$, mit

[1]) Ber. 30, 2595—2604. — [2]) JB. f. 1890, S. 1065.

Resorcin ein mehr gelber *Farbstoff*, $C_{22}H_{19}N_3O_2$. Behandelt man das Triazin aus Chrysoidin mit rauchender Schwefelsäure, so entsteht ein Gemenge von Sulfosäuren, deren Salze intensiv süfs schmecken, aufserdem leicht löslich sind und zu leicht löslichen Azofarben („*Chromechtgelb*“, mit Salicylsäure erhalten) Verwendung finden. Der „*Süfsstoff*“ wird von der Actiengesellschaft für Anilinfabrikation im Grofsen hergestellt, und besteht im Wesentlichen aus einem Gemenge der Di- und Trisulfosäuren des Triazins. Der süfse Geschmack dieser Verbindungen wird nicht durch die freie Amidogruppe bedingt; es zeigen aber die aus sulfonirten Chrysoidinen mit Benzaldehyd erzeugten Monosulfosäuren des Triazins den süfsen Geschmack, während eine aus Chrysoidin und Sulfobenzaldehyd erhaltene Monosulfosäure bitter schmeckt. p-Sulfochrysoidin (aus Diazosulfanilsäure und m-Phenylendiamin) liefert mit Benzaldehyd eine *Triazinsulfosäure*, welche in gut ausgebildeten Nadeln krystallisirt. In gleicher Weise gelangt man von der Chrysoidin-m-sulfosäure und der Chrysoidin-o-sulfosäure zu isomeren Triazinmonosulfosäuren; alle drei Isomeren sind in Alkohol und kaltem Wasser unlöslich und geben leicht lösliche, süfs schmeckende Alkalisalze. — Durch Condensation von Chrysoidin mit den drei isomeren Nitrobenzaldehyden konnten *Nitrotriazine* gewonnen werden, welche durch Reduction in *Amidotriazine* übergeführt wurden. o-Nitrobenzaldehyd liefert so einen aus Alkohol in gelben Tafeln krystallisirenden *Körper* $C_{19}H_{15}N_5O_2$, welcher bei 118 bis 119° unter Zersetzung schmilzt und durch Reduction mit Zinn und Salzsäure in ein leicht veränderliches, bei 204° unter Zersetzung schmelzendes, krystallisirendes *Amidotriazin*, $C_{19}H_{17}N_5$, übergeht. Der isomere Körper aus m-Nitrobenzaldehyd krystallisirt in gelben Krystallen, welche bei 204 bis 205° unter Zersetzung schmelzen; das entsprechende Amidoderivat schmilzt unter Zersetzung bei 187°. Aus p-Nitrobenzaldehyd entsteht das *p-Nitrotriazin*, welches rothe Krystalle bildet, die bei 211° unter Zersetzung schmelzen; das *p-Amidotriazin* zersetzt sich schon bei 170° und schmilzt vollständig bei 200°. Alle drei *Diamidotriazine* liefern (mit Amidonaphtolsulfosäure G und Amidonaphtoldisulfosäure H) *Azofarbstoffe*, welche Baumwolle ohne Beize violett bis blau anfärben. — In ähnlicher Weise wurden *Triazinderivate des o-Amidoazotoluols* gewonnen. Der Körper aus o-Amidoazotoluol und o-Nitrobenzaldehyd krystallisirt in gelben, bei 230° schmelzenden Nadeln. m-Nitrobenzaldehyd liefert unter gleichen Umständen einen in gelblichen Nadeln krystallisirenden und bei 228° schmelzenden *Körper* $C_{21}H_{13}N_4O_2$, und p-Nitrobenzaldehyd

ein bei 264° schmelzendes, krystallisirtes Triazin. o-Amidoazotoluol giebt mit m-Oxybenzaldehyd ein in farblosen Nadeln krystallisirendes *Oxytriazin*, $C_{21}H_{19}N_5O$ (Schmelzp. 265°), mit m-Sulfobenzaldehyd aber eine krystallinische *Triazinsulfosäure*, $C_{21}H_{19}N_5SO_3$. — Phtalsäureanhydrid liefert mit o-Amidoazotoluol nur ein krystallisirendes, gelbes Acidylderivat, welches bei 220° schmilzt und mit amylalkoholischer Kalilauge wieder verseift wird. *Sd.*

A. Ostrogovich. Ueber das Methylimidoxytriazin[1]). — Bei der Einwirkung von Acetylurethan auf Guanidin entsteht das *Methylimidoxytriazin*:

```
        CH3
        |
        C   N
NH<  ====   >C=NH,
      CO  NH
```

welches mit dem *Acetoguanid* von Nencki identisch ist. Man erhitzt ein inniges Gemenge von Acetylurethan (6 g) und Guanidincarbonat (5 g) im Rohre auf 135 bis 140° sechs Stunden lang. Aus dem Product zieht kalter, 70proc. Alkohol Guanidincarbonat und *Guanidinacetat* (Schmelzp. 229 bis 230°, fast unlöslich in Aether) aus, während das Carbonat des Methylimidoxytriazins zurückbleibt; letzteres ist in allen neutralen Lösungsmitteln unlöslich und zersetzt sich schon durch siedendes Wasser unter Kohlensäureentwickelung. Das freie Methylimidoxytriazin gewinnt man aus den Lösungen seiner Salze mit Natriumacetat oder Sodalösung in kleinen Nädelchen, die sich in ein Krystallpulver verwandeln; es ist in Wasser wenig, in allen anderen gewöhnlichen Lösungsmitteln unlöslich. Es löst sich in Säuren und Alkalien, nicht aber in Ammoniak. Die Base bildet das *Chlorhydrat*, $C_4H_6N_4O . HCl$ (weifse, wenig lösliche Krystalle), das neutrale *Sulfat*, $(C_4H_6N_4O)_2 . H_2SO_4 + 3H_2O$ (wenig löslich in kaltem Wasser), und das *Pikrat*, $C_4H_6N_4O . C_6H_3N_3O_7$ (wenig lösliche, gelbe Nadeln, welche bei 260° unter Zersetzung schmelzen). Versetzt man die siedende Lösung der Base mit Salpetersäure und Silbernitrat, und neutralisirt dann mit Ammoniak, so fällt die *Silberverbindung*, $C_4H_5AgN_4O$, krystallinisch aus. *Sd.*

Eine Fortsetzung früherer Arbeiten Hollemann's über die Einwirkung von Aminbasen auf Glyoximperoxyde (Dinitrosacyle) bildet eine Untersuchung von J. Boeseken[2]) über die gleiche Reaction. Es entstehen hierbei nach Hollemann braungefärbte,

---

[1]) L'Orosi 19, 397; Chem. Centr. 68, I, 472. — [2]) Rec. trav. chim. Pays-Bas 16, 297—353.

gut krystallisirende Verbindungen, Isotriazoxole genannt, die ausgezeichnet sind durch die Leichtigkeit, mit der sie beim Erhitzen in Lösungen in farblose Isomere übergehen. Der Mechanismus dieser Reaction ist höchst wahrscheinlich folgendermafsen zu deuten: es addirt sich zunächst 1 Mol. des primären Amins an das Glyoximperoxyd unter Bildung oximartiger Producte:

```
R—CO—C=N—O          R—CO—C=N—N—R(OH)
     |   |     ⟶          |              .
R—CO—C=N—O          R—CO—C=N—(OH)
```

Nur in vereinzelten Fällen gelang es, diese Zwischenproducte zu isoliren, sie verwandeln sich meist spontan unter Wasseraustritt in das Isotriazoxolderivat:

```
R—CO—C=N—N—R
     |     |  .
R—CO—C=N—O
```

Letzteres sind relativ unbeständige Verbindungen, die durch Permanganat leicht unter Bildung von Oxalsäure verbrannt, durch Alkali in das Oxim zurückverwandelt werden. Geschieht diese Rückbildung des Oxims unter Bedingungen, bei denen die Beckmann'sche Umlagerung sich vollziehen kann, z. B. in Eisessiglösung bei 100°, so führt diese intramolekulare Atomverschiebung durch darauf folgende Wasserabspaltung zu dem isomeren Triazoxolderivat:

```
—C=N—O       ± H2O   —C=N(OH)         Beckmann-   —C==N—C—
 |   |       ⟵⟶      |               ———————⟶     |     ||
—C=N—N—R             —C=N—N—R(OH)    sche Umlag.   O—RN—N
Isotriazoxol ⟵ — — ⟶ hypoth. Oxim   ——————————⟶   Triazoxol.
```

Die Triazoxole bilden weifse, meist filzige Krystalle, sie sind gegen Oxydationsmittel und gegen Alkalien oder starke Säuren viel beständiger als die entsprechenden Isoverbindungen. Im Einklang mit der angenommenen Formulirung steht besonders die Bildung von Cyanamid und Kohlensäure bei verschiedenen Zersetzungen der Triazoxole. Die Muttersubstanz der Gruppe, das Triazoxol selbst, konnte bisher nicht erhalten werden, wohl aber der einfachste aromatische Abkömmling, das Phenyltriazoxol (Schmelzp. 110°), der neben einer grofsen Zahl von weiteren Derivaten im experimentellen Theil der Arbeit eingehend beschrieben ist. *Dd.*

Eine kurze Notiz von S. Ruhemann[1]) über die Einwirkung von Chloroform und alkoholischem Kali auf Phenylhydrazin brachte, gegenüber einer gegentheiligen Mittheilung, lediglich eine Bestätigung der früheren Angaben über diese Reaction. Die

[1]) Ber. 30, 2869—2871.

Componenten vereinigen sich, wohl unter intermediärer Bildung von Formylphenylhydrazin, zu dem Diphenyltetrazolin vom Schmelzp. 179 bis 180°. *Dd.*

A. Purgotti. Azione dell' idrazodicarbonamide sul solfato di idrazina[1]). — In Anlehnung an die Arbeiten anderer Forscher untersuchte der Verfasser die Wirkungsweise des Hydrazodicarbonamides auf Hydrazinsulfat. Die Reaction verläuft bei 210 bis 215° unter Entwickelung von Ammoniak und Schwefelwasserstoff im Sinne der Gleichung:

$$\begin{array}{l} \diagup CO.NH_2 \\ NH \\ \vert \\ NH \\ \diagdown CO.NH_2 \end{array} + \begin{array}{c} HNH \\ \vert \\ HNH \end{array} = \begin{array}{c} CO \\ NH\diagup\quad\diagdown NH \\ \vert \qquad\quad \vert \\ NH\diagdown\quad\diagup NH \\ CO \end{array} + 2NH_3,$$

unter Bildung des *p-Urazins* (p-Diketohexahydrotetrazin), eines Derivates des noch unbekannten α-Tetrazins:

$$CH\begin{array}{c} \diagup N{=}N \diagdown \\ \diagdown N{-}N \diagup \end{array}CH.$$

Aus Wasser krystallisirt es monoklin, $a : b : c = 1{,}159 : 1 : ?$, $\beta = 87^\circ 55'$. Schmelzp. 266 bis 267°. In absolutem Alkohol und Aether unlöslich, wenig löslich in Eisessig. Es giebt mit Schwefelsäure und Salpetersäure violettrothe, mit Eisenchlorid rothe, mit Kaliumdichromat und Schwefelsäure, mit Bromwasser, mit Chlorkalk keine Färbung. Es ist schwach sauer, zersetzt Carbonate, reducirt in der Kälte ammoniakalische Silberlösung, aber nicht die Fehling'sche Lösung. *Silbersalz*, $C_2O_2N_4H_3Ag$, weifses Pulver, in Wasser wenig, leicht in Ammoniak löslich. Die Lösung des Ammoniumsalzes giebt mit Metallsalzen Niederschläge. *v. N.*

A. Purgotti. Einwirkung von Hydrazodicarbonamid auf Hydrazinsulfat[2]). — Werden äquivalente Mengen von Hydrazinsulfat und Hydrazodicarbonamid (NH_2–CO–NH–NH–CO–NH_2) auf 210 bis 215° erhitzt, so bildet sich unter Ammoniakabspaltung das *p-Urazin*, $C_2O_2N_4H_4$, welches monokline Krystalle vom Schmelzp. 266 bis 267° bildet. Die neue Substanz verhält sich wie eine einbasische Säure (*Silbersalz*, $C_2O_2N_4H_3Ag$) und liefert mit den Salzen der schweren Metalle unlösliche Niederschläge. Aus Carbonaten treibt der Körper Kohlensäure aus; ammoniakalische Silberlösung reducirt er schon in der Kälte. Die Reactionen des p-Urazins sind analog denen des Urazols. *Sd.*

---

[1]) Accad. dei Lincei Rend. [5] 6, I, 415—420. — [2]) Gazz. chim. ital. 27, II. 60—67.

Azoverbindungen.

H. Goldschmidt und A. Merz. Dynamische Untersuchungen über die Bildung der Azofarbstoffe[1]). — Obgleich bereits sehr viel über die Bildungsreactionen der Azofarbstoffe gearbeitet ist, so lag doch das Wesen derselben bisher noch durchaus im Dunkeln. Goldschmidt und Merz haben einen ersten Versuch gemacht, den Gesetzen des Reactionsmechanismus mit den Hülfsmitteln der chemischen Dynamik näher zu treten, und zwar zunächst in dem verhältnifsmäfsig einfachen Falle der Amidoazokörper. Sie wählten als Beispiel die Bildung des Methylorange aus salzsaurem Dimethylanilin und p-Diazobenzolsulfosäure in wässeriger Lösung. Die Versuche wurden in der Weise ausgeführt, dafs bei der constanten Temperatur von 20° in einem Thermostaten Lösungen von Diazobenzolsulfosäure in Wasser und von Dimethylanilin in der äquivalenten Menge von Salzsäure zusammengegossen wurden. Nach gewissen Zeitintervallen nahmen sie Proben mittelst Pipetten heraus und brachten dieselben in concentrirte Schwefelsäure, wodurch die Umsetzung sofort zum Stillstand kam. Durch Erhitzen wurde darauf der Diazostickstoff ausgetrieben und aus dessen eudiometrisch gemessener Menge wurde die Concentration der zur Zeit noch vorhandenen Diazobenzolsulfosäure berechnet. Es fragte sich nun, welche Formel dem Umsetzungsvorgange entsprach und mithin die beobachteten Umsetzungsgeschwindigkeiten befriedigend darstellte. Wenn das elektrolytisch gespaltene Dimethylanilinchlorhydrat mit der Sulfosäure reagirt hätte, dann müfste, da bei starken Elektrolyten der Grad der Dissociation sich nicht erheblich mit der Concentration ändert, die Reaction nach dem gewöhnlichen bimolekularen Schema verlaufen sein. Dies war aber, wie die Versuche zeigten, durchaus nicht der Fall. Ferner könnte ein Zusatz von Salzsäure die Geschwindigkeit nur wenig beeinflussen, entsprechend der nur geringen Zurückdrängung der Dissociation des Dimethylanilinchlorhydrats. Endlich müfste die Reaction um so schneller verlaufen, je concentrirter die Lösung war. Alles dies wurde aber durch das Experiment widerlegt und man ist somit gezwungen, die Hypothese zu verlassen, nach welcher die Ionen des Dimethylanilinchlorhydrats in Reaction treten. Auch der kleine nichtdissociirte Antheil des Salzes kann nicht in Frage kommen, denn sonst müfste ein Zusatz von Salzsäure die Um-

[1]) Ber. 30, 670—687.

setzung beschleunigen. Das Dimethylanilin ist nun aber eine schwache Base und sein Chlorhydrat ist folglich in wässeriger Lösung in nicht unbeträchtlichem Mafse hydrolytisch dissociirt. Es wäre mithin möglich, dafs das in der Lösung vorhandene freie Dimethylanilin mit dem Diazokörper reagirt. Goldschmidt und Merz stellen die für diesen Fall gültige Reactionsisotherme auf, wozu der hydrolytisch abgespaltene Antheil zunächst zu berechnen war. Die so gewonnene Gleichung stellte die Versuchsergebnisse in der That in befriedigender Weise dar und mehrere aus ihr gezogene Schlufsfolgerungen konnten experimentell bestätigt werden. Vor allem gab die zu Grunde liegende Hypothese eine Erklärung für den stark hemmenden Einflufs eines Salzsäureüberschusses. Die Hydrolyse geht dadurch nämlich in merklicher Weise zurück und die active Masse des Dimethylanilins vermindert sich somit. Goldschmidt und Merz weisen ferner darauf hin, dafs es zweckmäfsiger ist, in essigsaurer Lösung zu arbeiten, weil hier die Hydrolyse viel stärker ist. Sie beabsichtigen auch diesen Fall demnächst zu untersuchen. Eine Consequenz aus der aufgestellten Reactionsisotherme ist, dafs die Zeit, in welcher ein bestimmter Procentsatz zum Amidoazokörper umgewandelt wird, von der Concentration der beiden Componenten unabhängig ist. Die Versuche bestätigten dies Resultat vollkommen. In zweiter Linie untersuchten Goldschmidt und Merz die Bildung der Oxyazokörper, indem sie p-Diazobenzolsulfosäure und Phenol in alkalischer Lösung bei 0° auf einander wirken liefsen. Das Fortschreiten der Reaction wurde in gleicher Weise wie im vorigen Falle constatirt. Die Beobachtung, dafs die Umsetzung durch überschüssiges Alkali ganz bedeutend behindert wird, legt auch hier wieder die Vermuthung nahe, dafs die Spaltungsproducte der Hydrolyse die eigentlichen activen Stoffe sind. Es fragt sich nur, ob der Zerfall des diazobenzolsulfosauren Natriums oder des Phenolnatriums mafsgebend ist, oder ob vielleicht beiden Rechnung getragen werden mufs. Der Versuch ergiebt, dafs letztere Annahme allein den Thatsachen entspricht. Goldschmidt und Merz stellten die entsprechenden Gleichungen auf und fanden sie in guter Uebereinstimmmung mit den experimentellen Resultaten. Eine sehr eigenthümliche Folgerung aus den Gleichungen ist, dafs die Umsetzungsgeschwindigkeit mit den Concentrationen des Phenols und des Diazokörpers abnimmt. Auch dies wurde experimentell bestätigt. Die Versuche mit Phenol selbst lieferten nur im Anfang gute Resultate, gegen Ende der Umsetzung machten sich störende Nebenreactionen geltend, deren Natur nicht voll-

ständig aufgeklärt werden konnte. Bei m-Kresol und o-Kresol hingegen war der Verlauf durchaus normal. *R.*

H. Goldschmidt und F. Bufs. Dynamische Untersuchungen über die Bildung der Azofarbstoffe II[1]). — Die in einer früheren Untersuchung von Goldschmidt und Merz[2]) entwickelten Gesetze für die Bildung der Amidoazoverbindungen, speciell des Methylorange, wurden an weiterem experimentellem Material geprüft. Zunächst konnte die früher aufgestellte Regelmäfsigkeit bestätigt werden, dafs die zur Umwandlung eines gewissen Procentsatzes nöthige Zeit unabhängig ist von den Concentrationen der beiden Componenten, so lange diese in äquivalenten Verhältnissen stehen. Ist letzteres nicht der Fall, so lehrt die Reactionsisotherme, dafs die Umsetzung um so langsamer verläuft, je verschiedener die beiden Concentrationen von einander sind. Sowohl für Dimethylanilin wie für Diäthylanilin bestätigte sich dies vollkommen. Auch die Abhängigkeit der Reactionsgeschwindigkeit von der Temperatur wurde diesmal in Betracht gezogen. Sie wurde durch die bekannte Formel

$$\log k = -\frac{A}{T} + B$$

in befriedigender Weise dargestellt. Wurde statt der Salzsäure eine andere starke Säure, z. B. Trichloressigsäure, benutzt, so blieben die Verhältnisse im Wesentlichen dieselben. Die Reactionsgeschwindigkeit nahm — der Gleichung entsprechend — zu, weil die Trichloressigsäure weniger stark dissociirt ist als Salzsäure. Bei schwachen Säuren liegen die Verhältnisse indessen anders; hier mufs dem viel stärkeren hydrolytischen Zerfall Rechnung getragen werden. Ein Säureüberschufs beeinträchtigt auch hier die Geschwindigkeit; im Gegensatz zu dem Reactionsverlauf bei Anwendung starker Säuren ist jedoch die Concentration der beiden Componenten nicht mehr ohne Einflufs auf die Umsetzungszeit. Die Reaction verläuft vielmehr um so schneller, je concentrirtere Lösungen zur Anwendung kommen. Goldschmidt und Bufs setzen ferner aus einander, dafs eine Beziehung besteht zwischen der hydrolytischen Constante des Dimethylanilinsalzes und der Umsetzungsgeschwindigkeit. Die erstere ist aus der Stärke der in Frage kommenden Säure zu berechnen, und somit gestatten die mit verschiedenen Säuren erhaltenen Geschwindigkeitsconstanten eine weitere Prüfung der aufgestellten Gesetze, die in der That auch zur vollsten Zufriedenheit ausfällt. *R.*

---

[1]) Ber. 30, 2075—2093. — [2]) Vorstehendes Referat.

J. T. Hewitt und F. G. Pope. Die Verbindungen von Chlorwasserstoff mit Azophenolen [1]). — Manche Azophenole können nach Hewitt mit $^1/_2$ Mol. Wasser krystallisiren, welche Thatsache bekanntlich Anlafs zu der irrthümlichen Angabe von Isomerieerscheinungen bei diesen Azokörpern gab [2]). In ähnlicher Weise scheinen manche Azoverbindungen auch HCl aufzunehmen, wenn man ihre Benzollösungen mit trockenem Chlorwasserstoff behandelt. Eine Reihe solcher Verbindungen sind schon von Schülern von Jakobson in Dissertationen beschrieben [3]). Die Verbindung $C_6H_5N_2C_6H_4OH.HCl$ erweicht gegen 160° und schmilzt bei 169°. Das o-Chlorbenzolazophenolchlorhydrat schmilzt gegen 135°; das Metachlorhydrat bei 162 bis 164°. Ferner wurden Derivate des p-Cl-Azophenols, o-Toluolazophenols (Schmelzp. 141°), m-Toluolazophenols und p-Toluolazophenols (Schmelzp. 169°) beschrieben. Nach den Beobachtungen von Piepenbrink (Dissert.) scheinen nur Paraoxyazoverbindungen an der Luft beständige Verbindungen mit HCl zu bilden, da das p-Toluolazo-o-kresol im Gegensatz zu dem vom -p-kresol derivirenden Körper den gebundenen Chlorwasserstoff schon in 15 Minuten beim Liegen an der Luft abgiebt. Beim Behandeln mit Wasser geht das o-Chlorbenzolazophenolchlorhydrat, das m-Chlorderivat, in die beschriebenen wasserhaltigen Modificationen über. Es scheint demnach den Wasseradditionsproducten die Formel

$$\left(X-N_2-C_6H_5\overset{OH}{\underset{H}{}}\right)_2 O$$

zuzukommen; das Wasser scheint nicht als Krystallwasser vorhanden zu sein. Die Bestimmung des Molekulargewichtes zeigt, dafs die Abspaltung des gebundenen HCl schon beim Auflösen erfolgt. Acetyl-, Benzoyl- und Benzolsulfonylderivate der genannten Azophenole scheinen zur Salzbildung nicht befähigt zu sein; alkylirte Azophenole liefern nach Fischer unbeständige Chlorplatinate und Chloraurate von der Formel:

$$\begin{matrix}[XN_2-X-OR.HCl]_2PtCl_4 \\ [XN_2-X-OR.HCl]_2AuCl_4\end{matrix}.$$

m-Cl-Benzolazophenoläthyläther, Schmelzp. 51° (neu dargestellt), bildet ein hellrothes Chloroplatinat vom Schmelzp. 182°. Die Methyl- und Aethyläther des p-Chlorbenzolazophenols, Schmelzp.

[1]) Ber. 30, 1624—1630. — [2]) Ber. 28, 799. — [3]) W. Fecher, F. Marzelen, J. Klein 1892, Düsterbehn, Schwarz 1893, Piepenbrink 1895. Inaug.-Dissert. Heidelberg.

122 resp. 118°, bilden bei 216 resp. 201° schmelzende, hell- resp. dunkelrothe Chloroplatinate. *Mg.*

Hewitt, Moore and Pitt. Derivatives of Phenetol Azophenols[1]). — Einige Paraoxyazoverbindungen vermögen 1 Mol. Wasser aufzunehmen und gehen dann in Verbindungen über, welche sich in der Farbe und in ihren physikalischen Eigenschaften scharf von den wasserfreien Producten unterscheiden. Diese Anlagerung von Wasser kann in der Weise geschehen, dafs man die Azoverbindung aus der Benzollösung durch Salzsäuregas in Form des Hydrochlorides fällt und dieses dann mit Wasser umsetzt. *o-Phenetolazophenol* wurde auf die angegebene Weise in das bei 124 bis 129° schmelzende *Hydrochlorid* übergeführt. Beim Behandeln mit Wasser wurde der Ausgangskörper ohne Wasseranlagerung wieder erhalten. o-Phenetolazophenol giebt ein *Benzoylderivat*, scharlachrothe Nadeln vom Schmelzp. 98° (corr.). Das *o-Phenetolazophenolbenzolsulfonat*, $C_2H_5OC_6H_4.N:N.C_6H_4O.SO_2.C_6H_5$, bildet glänzend rothe Nadeln vom Schmelzp. 83° (corr.). p-Phenetolazophenol zeigt den Schmelzp. 125° (corr.) und gab ein *Hydrochlorid*, welches bei 131° erweicht und erst bei 154° vollkommen schmilzt. Beim Behandeln mit Wasser wird ein gelbes Pulver erhalten, das sich auch darstellen liefs, als eine Lösung der Azoverbindung in Eisessig-Salzsäure in Wasser gegossen wurde. Die Verbindung besitzt die Zusammensetzung $C_{14}H_{14}N_2O_2H_2O$ und schmilzt bei 104 bis 109°. Das Acetylderivat des p-Phenetolazophenols bildet gelbe Blättchen vom Schmelzp. 118° (corr.), das Benzoylderivat braunrothe Krystalle vom Schmelzp. 126° (corr.) und das Benzolsulfonat grofse, hellgelbe Tafeln, die bei 104° (corr.) schmelzen. *Mr.*

Johann Heilpern. Ueber elektrochemische Einführung von Hydroxylgruppen in das Azobenzol[2]). — In möglichst wenig concentrirter Schwefelsäure gelöstes Azobenzol scheidet an der Anode (die durch Thonzelle getrennte Kathode wird von Aetzkali- oder Kaliumchromatlösung umgeben) bei ausreichender Kühlung und circa fünfstündigem Strom von 3 bis 4 Amp. *Tetraoxyazobenzol*, $C_{12}H_{10}O_4N_2$, ab. (Geringere Stromstärke und kürzere Versuchsdauer lieferten laut Analyse anscheinend nur Gemische von Tri- und Tetraoxyazobenzolen.) Nach Entfernung des Tetraoxykörpers zieht Aether aus der Anodenflüssigkeit einen leicht verharzenden, in *langen, carminrothen Nadeln krystallisirenden Körper* in geringer Menge aus. Die Reinigung des Tetraoxybenzols erfolgte durch

[1]) Chem. News 76, 78. — [2]) Zeitschr. Elektrochem. 4, 89—90.

wiederholtes Lösen in Natronlauge (oder Sodalösung) und Ausfällen mit Salzsäure. Dunkelgrüne, glänzende, amorphe Masse in Alkohol und concentrirter Schwefelsäure mit kirschrother, in Eisessig mit gelber Farbe löslich, aus saurer Lösung durch Wasser dunkelroth gefällt. Erhalten 5 g aus 5 g Azobenzol. Färbt Wolle und Baumwolle in saurer und alkalischer Lösung gelb, und zwar licht-, wasch- und säureecht. Ein vier Acetylgruppen enthaltendes Acetylirungsproduct (röthlichgelbe Nadeln), $C_{18}H_{15}O_7N_3$, schmolz aus Alkohol umkrystallisirt bei 240 bis 242°, auch in Aether leicht löslich. *Sch.*

C. Willgerodt. Ueber Azimido-, Aznitroso-, Oxazimido-, Oxaznitroso- und Nitrosazimidoverbindungen[1]). — Verfasser giebt zunächst eine historische Uebersicht von der Entwickelung der Chemie der Azimidokörper, an welcher Hofmann, Ladenburg, Griefs, Zincke u. A. mitgearbeitet haben. Nach der jetzigen, wesentlich durch die Arbeiten Zincke's und seiner Schüler klargelegten Anschauung giebt es zwei Gruppen von Azimiden: 1. die eigentlichen Azimide, wie

$$C_6H_4\langle{}^{N}_{NH}\rangle N,$$

welche durch Einwirkung von salpetriger Säure auf o-Diamine entstehen, schwach basische Eigenschaften besitzen, Jodalkyl addiren und auch mit Metallen Salze bilden; 2. Pseudoazimide, welche durch Oxydation von o-Amidoazokörpern, sowie aus o-Diazimidoazokörpern entstehen, wie

$$C_7H_6\langle{}^{N}_{N}|\rangle NC_7H_7;$$

sie sind nicht basisch und addiren nicht Jodalkyl. Verfasser hat nun seit dem Jahre 1886 zum Theil im Verein mit seinen Schülern eine Reihe von Körpern dargestellt, welche in die Gruppe der Pseudoazimide gehören, hier aber der Kürze wegen nur als Azimide bezeichnet werden. Diese Körper, welche, meist von in Orthostellung nitrirten aromatischen Hydrazinen ausgehend, durch Kochen mit Eisessig, mit Alkohol oder Eisessig-Jodkaliumlösung gewonnen wurden, sind früher vom Verfasser als Mono-, Di- und Trinitrosoazoverbindungen aufgefafst worden; da sie aber weder die Liebermann'sche Nitrosoreaction zeigen, noch durch Oxydation in Nitrokörper überzuführen sind, ist Verfasser zu der

[1]) J. pr. Chem. [2] 55, 375—398.

anderen Auffassung ihrer Constitution gekommen. Er unterscheidet fünf Gruppen von Verbindungen:

I. *Azimido*körper . . . . $C_6H_4\left\langle {N \atop N} \right\rangle NR$

II. *Aznitroso*körper . . . . $C_6H_4\left\langle {N \atop {N \atop {\cdot\cdot \atop O}}} \right\rangle NR$

III. *Oxazimido*körper . . . . . . $C_6H_4\left\langle {N - O \atop N - NR} \right.$

IV. *Oxaznitroso*körper . . . . . . $C_6H_4\left\langle {N - O \atop {N - NR \atop {\cdot\cdot \atop O}}} \right.$

V. *Nitrosazimido*körper . . . . . $C_6H_3\left\langle {N \atop {N \atop {N \atop {\cdot\cdot \atop O}}}} \right\rangle NR$

Die Beziehungen der sogenannten Dinitrosoazokörper zu den Azimidoverbindungen (I.) wurden festgestellt durch den Nachweis, dafs sowohl das sogenannte Dinitrosoazobenzol und das Nitrodinitrosoazobenzol als das bekannte Phenylazimidobenzol durch Nitriren in Tetranitrophenylazimidobenzol übergehen. Auch giebt das sogenannte Dinitrosoazobenzol, wie auch Kehrmann fand, bei der Reduction amidirtes Phenylazimidobenzol. Für die Auffassung der sogenannten Mononitrosoazoverbindungen als Aznitrosokörper (II.) spricht ihre Reduction zu Azimidokörpern, ferner der Umstand, dafs sie nicht bei der Oxydation Nitrokörper geben, aus dem sogenannten Dinitromononitrosoazobenzol entsteht mit Salpeter-Schwefelsäure vielmehr ein Tetranitrophenylaznitrosobenzol. Für die Oxazimido- und Oxaznitrosokörper (III. und IV.), welche aus den Azimido- bezw. Aznitrosokörpern bei der Oxydation durch Einlagerung eines O-Atoms zwischen die beiden tertiären N-Atome entstehen, scheinen dem Verfasser ihrem ganzen Verhalten gemäfs die obigen Formeln als zutreffend. Bei der Bildung der Nitrosazimidokörper (V.), welche den sogenannten Trinitrosoazokörpern entsprechen, würde dann ebenfalls anzunehmen sein, dafs sich eine am aromatischen Kern befindliche Nitrosogruppe zwischen die beiden N-Atome des Azimidorestes eingelagert hat; demnach ist z. B. der früher als s-Trinitrosophenyl-p-bromazobenzol bezeichnete Körper nicht als solches, auch nicht als Nitrosonitro-

azimidoverbindung, sondern als Nitronitrosazimidoverbindung zu betrachten:

$$NO_2C_6H_3\langle N(N)(N{:}O)\rangle NC_6H_4Br.$$

Verfasser spricht den Gedanken aus, dafs sich wahrscheinlich alle Nitrogruppen, welche Orthostellung zu einer Hydrazin-, Azo-, Azimidogruppe etc. einnehmen, an diese Gruppe anlagern lassen werden. Schliefslich wird eine Zusammenstellung sämmtlicher vom Verfasser und seinen Schülern in dieser Gruppe dargestellten Körpern mit den zum Theil neuen Formulirungen und Namen gegeben; es mufs diesbezüglich auf das Original verwiesen werden. Uebrigens wird in dieser Abhandlung gelegentlich ein Entwurf zu einer neuen „durchgreifenden und rationellen“ Nomenclatur von Stickstoffverbindungen gebracht, welcher im Auszug ebenfalls nicht wiedergegeben werden kann. *Schr.*

Eug. Bamberger und Edmond Renauld. Ueber alkylirte und alphylirte Hydroxylamine. [Contributions à l'étude des Hydroxylamines et de Nitrosobenzène. Rennes 1896. Vierteljahrsschr. der naturf. Ges. in Zürich 41, 174] [1]). — E. Bamberger und E. Renauld fanden, dafs Alphylnitrosokörper sich Hydroxylaminen gegenüber als specifische Oxydationsmittel verhielten. Nitrosobenzol oxydirte Phenylhydroxylamin zu Azoxybenzol und lieferte dabei selbst durch Reduction Azoxybenzol. Niemals gelang es, durch Einwirkung eines echten Nitrosokörpers auf ein Hydroxylamin mit verschiedenem Alphyl einen gemischten Azoxykörper zu erhalten; es resultirten z. B. bei Einwirkung von Nitrosobenzol auf Tolylhydroxylamin Gemische von Azoxybenzol und Azoxytoluol. Die symmetrischen Azoxykörper dagegen lassen sich durch Einwirkung äquimolekularer Mengen Hydroxylamin und Nitrosokörper glatt darstellen. Speciell erwähnt werden m-Azoxytoluol 37°, p-Azoxytoluol 69°, p-Dichlorazoxybenzol 154°, m-Dibromazoxybenzol 109 bis 110°, p-Dibromazoxybenzol 169 bis 170°. Ein Versuch, diese specifische Oxydationswirkung des Nitrosobenzols auch zur Darstellung fetter Azoxykörper zu verwenden, lieferte aus β-Benzylhydroxylamin einen Körper von der erwarteten Zusammensetzung, jedoch der doppelten Molekularformel, welchen die Verfasser als

[1]) Ber. 30, 2278—2289.

$$\begin{array}{c} C_6H_5CH_2-N-N-CH_2-C_6H_5 \\ | \quad | \\ O \quad O \\ | \quad | \\ C_6H_5CH_2-N-N-CH_2C_6H_5 \end{array}$$

formuliren. Das Nitrosobenzol spielt hierbei die Rolle eines Oxydationsmittels eigener Art, das sich nicht anders ersetzen liefs. Mit β-Benzylhydroxylamin konnte aus Bisnitrosobenzyl kein Azoxybenzyl erhalten werden, offenbar, weil im Dinitrosobenzyl keine echte Nitrosoverbindung vorliegt [1]. Durch Einwirkung der β-Alphylhydroxylamine auf Diazoniumsalze entstehen die nach dem Typus

$$\begin{array}{c} Alph-N_2-N-Alph \\ | \\ OH \end{array}$$

gebauten Diazoxyamidokörper. Diese schön krystallisirten Körper sind durch $FeCl_3$ in alkoholischer Lösung meist blaugrün gefärbt. Sie eignen sich bei ihrer Schwerlöslichkeit zur Abscheidung ihrer beiden Componenten. Das Bisazoxybenzyl bildet weifse, zu Warzen gruppirte Nadeln vom Schmelzp. 210 bis 211°, liefert mit α-Naphtylamin in Eisessig momentan eine intensiv violettrothe Färbung. Es zeigt nicht die Liebermann'sche Reaction. Nebenher entstehen noch eine Reihe anderer Körper in geringerer Menge. Mit β-Hydroxylaminen der Fettreihe und Diazoverbindungen entstehen „Alphylazohydroxyamide", z. B. Phenylazohydroxymethylamid,

$$\begin{array}{c} C_6H_5N=N-N-CH_3 \\ | \\ OH \end{array},$$

Schmelzp. 69 bis 70°, dessen Kupfersalz normal zusammengesetzt ist und bei 156° explodirt. Das nöthige β-Methylhydroxylamin entsteht leicht durch Reduction einer mit 1 g Nitromethan versetzten Lösung von 0,5 g NH_4Cl in 25 H_2O mittelst 80 Proc. Zinkstaubes; man verwendet direct die erhaltene Lösung. Das p-Chlorphenylazohydroxymethylamid schmilzt bei 231° und liefert mit Jodmethyl und alkohol. KOH einen bei 142° schmelzenden Methylester; braungelbe Nadeln, von der Formel

$$\begin{array}{c} p\text{-}C_6H_4-N_2-NCH_3 \\ | \\ OCH_3 \end{array}.$$

p-Nitrophenylazohydroxybenzylamid schmilzt bei 181 bis 182°; das Phenylazohydroxybenzylamid (weifse Nadeln, Schmelzp. 105°) wird in alkoholischer Lösung intensiv indigoblau gefärbt. Schmelzpunkt des Cu-Salzes 164°. Paratolylazohydroxybenzylamid schmilzt bei

---

[1]) JB. f. 1891, S. 1229.

106,5° (Cu-Salz bei 153°). Auch β-Hydroxylaminopropionsäure [1]) reagirt in der gleichen Weise mit Nitrodiazosalz unter Bildung einer p-Nitrophenylazo-β-hydroxyamidopropionsäure vom Schmelzp. 177 bis 178° (unter Vorbehalt!). Im Gegensatz hierzu werden α-Hydroxylamine durch Diazoverbindungen in Diazoimide und Alkohol gespalten, z. B.:

$$\text{Alph}-N_2-OH + NH_2-OCH_2-C_6H_5 = \text{Alph}-N_3 + C_6H_5CH_2OH + H_2O$$

α-Benzylhydroxylamin Benzylalkohol

Es wurden p-Nitrodiazoimid 71°, o-Nitrodiazoamid 52°, o-Nitro-p-toluoldiazoimid 69° dargestellt. *Mg.*

K. Auwers und H. Röhrig. Ueber einige neue Oxyazokörper und Triphendioxazinderivate [2]). — Zur Darstellung von Oxyazokörpern von der Formel

$$C_6H_5-N=N-C_6H_3(X)(OH),$$

wo X einen stark negativen Rest bedeutet, kann man den gebräuchlichen Weg der Kuppelung von Diazoverbindungen mit den entsprechenden Phenolen bekanntlich gar nicht oder nur schlecht einschlagen. Auwers und Röhrig erhielten solche Körper leicht durch Condensation von Nitrosobenzol mit den betreffenden Amidoverbindungen, welche Methode schon vorher von Bamberger [3]) und Mills [4]) zur Darstellung von Azokörpern angewendet war. Nebenbei entstehen Derivate des Triphendioxazins,

welche durch die oxydirende Wirkung des Nitrosobenzols sich bilden. Die Bildung dieser Körper ist insofern merkwürdig, als für ihr Zustandekommen die Eliminirung des Restes X aus einem Theile der zur Verwendung kommenden Amidophenolmoleküle nöthig ist. Der schon von Thieme [5]) dargestellte m-Nitro-p-Oxybenzoësäureäthylester vom Schmelzp. 69°, sowie der noch nicht bekannte Methylester vom Schmelzp. 75 bis 76° wurden nach Wislicenus durch Reduction mit Aluminiumamalgam in circa 60 Proc. Alkohol in die Amidoester verwandelt, welche die Schmelzp.

---

[1]) JB. f. 1879, S. 600. — [2]) Ber. 30, 988—998. — [3]) JB. f. 1896, S. 1919. — [4]) Chem. Soc. J. 67, 925. — [5]) JB. f. 1891, S. 1838.

100 bis 101° resp. 110 bis 111° zeigen. Der Aethylester liefert mit HCl gekocht die HCl-m-Amido-p-Oxybenzoësäure (Blättchen), aus welcher durch Sulfit die m-Amido-p-oxybenzoësäure,

$$C_6H_3\begin{cases} NH_2\,m \\ OH\,p \\ CO_2H \end{cases} + H_2O,$$

erhalten werden kann. Schmelzpunkt der getrockneten Säure 201°. Einige Angaben von Barth[1]) und Diepolder[2]) werden berichtigt. Der Aethylester und Methylester liefern mit Nitrosobenzol in Eisessig bei gelinder Wärme zusammengebracht die Benzolazo-p-oxybenzoësäureäthylester (orangerothe Nadeln, Schmelzp. 105 bis 106°) und -methylester (Schmelzp. 116 bis 117°). Die hieraus durch Verseifung erhaltene Benzolazo-p-oxy-benzoësäure (gelbe Blättchen, Schmelzp. 219 bis 221°) verliert im Rohr mit HCl auf 200° erhitzt keine Kohlensäure, im auffälligen Gegensatze zum Verhalten der p-Oxybenzoësäure, welche bekanntlich unter dem Einflusse von Diazobenzol CO_2 verliert und Oxyazobenzol liefert. Als Nebenproduct wurde bei der Condensation der Triphendioxazindicarbonsäurediäthylester erhalten:

CO_2R N O O N CO_2R

in dunkelrothen Blättchen, die sich in H_2SO_4 rein blau lösen und eine an der Luft sich oxydirende Leukoverbindung bilden. o-Amido-p-nitrophenol (Schmelzp. 143°), durch partielle Reduction von Dinitrophenol mittelst Schwefelammonium in wässerigem Alkohol unter Einleiten von H_2S (12 Stunden) gewonnen, liefert mit Nitrosobenzol Benzolazo-p-nitrophenol, orangerothe Blättchen, Schmelzp. 150 bis 151°. Das Dinitrotriphendioxazin konnte nicht ganz rein gewonnen werden. Zur Darstellung von Benzolazocyanphenol ging man vom m-Nitro-p-oxy-benzaldehyd (Schmelzp. 141 bis 142°) aus, verwandelte diesen in das bei 169° schmelzende Oxim, welches durch Kochen mit der doppelten Menge Acetanhydrid (zwei Stunden) Acetyl-o-nitro-p-cyanphenol (Schmelzp. 113 bis 114°) lieferte. Dieses wird durch Alkohol-Natriumäthylat in o-Nitro-p-cyanphenol (gelbliche Blättchen, Schmelzp. 143 bis 145°) verwandelt. Das durch Reduction mit AlHg erhältliche o-Amido-p-cyanphenol (farblose Blättchen, Schmelzp. 157 bis 158°) lieferte bei der Condensation mit Nitrosobenzol nur Spuren von Benzol-

[1]) J. pr. Chem. [1] 100, 371. — [2]) JB. f. 1896, S. 1271.

p-cyanphenol, auch das gleichzeitig entstandene Dicyantriphendioxazin war nicht ganz rein zu erhalten. *Mg.*

F. Kehrmann und M. Goldenberg. Ueber Azochinone[1]). — Versetzt man 1 Mol. Oxynaphtochinonnatrium in wässeriger Lösung unter Zusatz von wenig Essigsäure mit Diazolösung bei Gegenwart von viel überschüssigem Natriumacetat, so erhält man als Niederschlag einen Azokörper, der aus siedendem Eisessig umkrystallisirt werden kann. Nach den vorliegenden Erfahrungen wird dabei die in o-Stellung zum Hydroxyl befindliche Stellung 3 des Oxynaphtochinons durch den Azorest besetzt. Behandelt man Oxynaphtochinon mit Diazobenzolchlorid auf die vorbeschriebene Weise, so vollzieht sich die Reaction:

O, OH, O + ClN:N. = O, OH, —N:N., O + HCl.

Bei der Reduction tritt dann Spaltung ein:

O, OH, N:N—, O + 4H = O, OH, NH_2, O + $C_6H_5NH_2$.

Das *Benzolazo-β-oxynaphtochinon*, $C_{10}H_5O_3N_2 . C_6H_5$, bildet ziegelrothe Nädelchen, die bei 225 bis 226° unter Zersetzung schmelzen. Verdünnte Laugen lösen mit rothbrauner, englische Schwefelsäure mit gelblich blutrother Farbe. Das *Ammonsalz*, violettbraune, glänzende Nädelchen, zersetzt sich bei 215 bis 217°. Das *Silbersalz* ist ein schwarzer, pulveriger Niederschlag. Das *Oxim* ist ein schwefelgelbes, in Wasser unlösliches Pulver, das von Lauge gelblichroth, von concentrirter H_2SO_4 dunkel blutroth gelöst wird. Bei der reducirenden Spaltung wurde die *Amidonaphtalinsäure* von Diehl und Merz[2]) erhalten, wodurch die Stellung 3 für die Azogruppe festgestellt ist. *o-Toluolazo-β-oxynaphtochinon* bildet granatrothe, blaumetallisch glänzende Nädelchen vom Schmelzp. 205° und ist dem Benzolderivat sehr ähnlich. Die dunkelrothen Nadeln des *Ammonsalzes* zersetzen sich bei 198°. Das *Oxim* ist ein orangegelbes krystallinisches Pulver, Zersetzungspunkt 210 bis 212°. *p-Toluolazooxynaphtochinon* bildet hellrothe, bei 205° unter Zersetzung schmelzende Nadeln; das *Oxim* ist braungelb und zersetzt

[1]) Ber. 30, 2125—2130. — [2]) JB. f. 1878, S. 654.

sich bei 176 bis 178°. *o-Nitrobenzolazooxynaphtochinon*, orange Nädelchen, Zersetzungspunkt 255 bis 257°. Es löst sich in kalter Natronlauge roth, während beim Erwärmen damit eine violettrothe Färbung auftritt. Ebenso färbt sich die gelbrothe alkalische Lösung des *p-Nitrobenzolazooxynaphtochinons* (orange Blättchen, Zersetzungspunkt 260 bis 261°) beim Erwärmen intensiv blauviolett, welche Farbe beim Ansäuern in Gelb umschlägt. Das primäre *Natriumsalz* des *p-Sulfobenzolazooxynaphtochinons* bildet gelbrothe Blättchen, deren gelbrothe Lösung auf Zusatz von Alkali unter Bildung des secundären Salzes dunkelroth wird. Das *Natriumsalz* des *p-Sulfonaphtalinazooxynaphtochinons* bildet dunkelbraune, in heifsem Wasser schwer lösliche Nadeln. *β-Naphtalinazooxynaphtochinon* bildet granatrothe Nädelchen vom Zersetzungspunkt 247 bis 248°. *Mr.*

Lange in Amsterdam. Verfahren zur Herstellung von intermediären Combinationen, enthaltend zwei zur Combinirung geeignete Diazogruppen. Franz. Pat. Nr. 258466 [1]). — Die Diazoverbindungen der Amidonaphtole und ihrer Sulfosäuren reagiren auf die diazotirten Basen der Benzidinreihe unter Bildung von *intermediären Producten*, welche noch zwei Diazogruppen enthalten; diese lassen sich in zwei Phasen mit Aminen oder Phenolen zu Farbstoffen vereinigen. So liefern Benzidin und Amidonaphtolsulfosäure folgenden Körper:

$$C_{12}H_8(N{=}N{-}OH)_2 + C_{10}H_5(OH)(SO_3H)(N{=}NOH)$$

$$= \begin{array}{l} C_6H_4N{=}NC_{10}H_4{<}^{OH}_{N=NOH} \\ \quad | \qquad\qquad | \\ C_6H_4N{=}NSO_3 \end{array} .$$

Sd.

Société anonyme des matières colorantes et produits chimiques de Saint Denis in Paris. Verfahren zur Darstellung von Azofarbstoffen, welche vegetabilische Faser in saurem, neutralem oder alkalischem Bade färben. D. R.-P. Nr. 91507 [2]). — p-Nitranilin, p-Nitro-o-toluidin (Schmelzp. 127°) oder m-Nitro-o-toluidin (Schmelzp. 107°) werden diazotirt, mit Amidonaphtoldisulfosäure G oder H, mit Dioxynaphtalinmonosulfosäure S oder mit Chromotropsäure gepaart, und in alkalischer Flüssigkeit durch Reductionsmittel (Traubenzucker, arsenige Säure oder Schwefelnatrium) in *Azoxyazofarbstoffe* übergeführt. *Sd.*

Société anonyme des matières colorantes et produits chimiques de Saint Denis in Paris. Darstellung direct ziehender Polyazofarbstoffe, die sich von Azoxyaminen ableiten. Franz.

[1]) Monit. scientif. [4] 11, II, 150. — [2]) Patentbl. 18, 243.

Pat. Nr. 258254[1]). — Wolle färbende Nitroazofarbstoffe werden durch geeignet wirkende, reducirende Agentien in direct färbende *Polyazofarbstoffe* übergeführt. Beispielsweise wird diazotirtes p-Nitranilin mit Amidonaphtoldisulfosäure H gekuppelt, das Product mit diazotirtem Anilin oder p-Toluidin vereinigt, und der so erhaltene Nitroazofarbstoff mit Traubenzucker und Natronlauge bei 40 bis 60° reducirt. Die Reihenfolge der Operationen kann auch abgeändert werden. *Sd.*

Société anonyme des matières colorantes et produits chimiques de Saint Denis in Paris. Darstellung direct ziehender, gemischter Polyazofarbstoffe, die sich von Azoxyaminen ableiten. Franz. Pat. Nr. 258288[2]). — Man erhält blaue *Baumwollfarbstoffe* durch auf einander folgende Kuppelung der Amidonaphtoldisulfosäure H mit der Tetrazoverbindung eines Azoxamins in saurer Lösung und mit der Diazoverbindung eines beliebigen Amins in alkalischer Lösung. Beispielsweise wird p-Azoxyanilin diazotirt, mit Amidonaphtoldisulfosäure H gebunden und auf das erhaltene Product diazotirtes Anilin einwirken gelassen. Die Reihenfolge der Operationen kann auch geändert werden. *Sd.*

Ernst Täuber und Franz Walder. Ueber Bismarckbraun[3]). — Verschiedene darüber geäufserte Zweifel, dafs das *Bismarckbraun* Triamidoazobenzol sei, gaben Veranlassung zur Untersuchung dieses Farbstoffes. Zunächst ergaben die Versuche, unter Einhaltung bestimmter Verhältnisse zwischen Phenylendiamin, Salzsäure und Nitrit zu einem einheitlichen Product zu gelangen, das Resultat, dafs es überhaupt auf diesem Wege nicht gelingt, einen bestimmten Körper zu erhalten. Zu Vergleichszwecken wurde dann das *Triamidoazobenzol* aus diazotirtem Monacetyl-m-phenylendiamin und m-Phenylendiamin, und Abspaltung der Acetylgruppe durch kochende, sehr verdünnte Salzsäure, dargestellt. Dasselbe krystallisirt aus Benzol in grofsen, rothen, bei 143 bis 145° schmelzenden Krystallen, welche $^1/_2$ Mol. Krystallbenzol enthalten. Aus heifsem Wasser erhält man die Base in monoklinen Nadeln, welche in Alkohol und Aether leicht, in Petroleumäther unlöslich sind, und bei 144° schmelzen. Die *Monacetylverbindung* der Base bildet ziegelrothe, glänzende Blättchen vom Schmelzp. 165°. Durch Extraction der Base aus technischem Bismarckbraun mit Benzol konnte ein krystallisirter *Disazofarbstoff*, $C_{18}H_{18}N_8$, gewonnen werden, der aus Benzollösung mit Krystallbenzol (3 Mol. Base : 2 Mol. Benzol) und aus Phenollösung mit Krystallphenol (1 Mol. Base

---

[1]) Chemikerzeit. 21, 897. — [2]) Daselbst. — [3]) Ber. 30, 2111—2117.

: 1 Mol. Phenol) krystallisirt, und demnach entweder bei 118° oder bei 136° schmilzt. Die Base ist in Wasser fast, in Petroleumäther ganz unlöslich. Die gleiche Farbstoffbase konnte aus einem im Laboratorium bereiteten Bismarckbraun erhalten werden. Triamidoazobenzol trat nur in einem ebendort hergestellten Farbstoff auf, bei dessen Gewinnung das Verhältnifs von m-Phenylendiamin zu Salzsäure und Nitrit 3 : 4 : 2 war. Bemerkenswerth ist es, dafs bei der Extraction des Handelsfarbstoffes mit Benzol ein sehr beträchtlicher Theil ungelöst bleibt. *Sd.*

Richard Möhlau und Ludwig Meyer. Ueber Bismarckbraun [1]). — Um die Richtigkeit der Angabe von Caro und Griefs zu prüfen, wonach das Triamidoazobenzol den Hauptbestandtheil des Bismarckbrauns ausmachen solle, wurde Phenylenoxaminsäure diazotirt, dann mit m-Phenylendiamin gekuppelt, der entstandene Azokörper mit verdünnter Schwefelsäure verseift und das *Triamidoazobenzol* einem genaueren Studium unterworfen. Das *Phenylenoxaminsäureazo-m-phenylendiamin* bildet, aus heifser Lösung beim langsamen Erkalten abgeschieden, prismatische Krystalle, welche sich bei 189° (ohne zu schmelzen) zersetzen. Mit Ammoniak und Alkalien entstehen leicht lösliche Salze. Das Silbersalz bildet scharlachrothe Prismen, welche 3 Mol. Krystallwasser enthalten. Das *salzsaure Triamidoazobenzol* enthält auf 1 Mol. Base 2 Mol. Salzsäure und 1 Mol. Krystallwasser. Die freie Base fällt als ein Harz aus, kann aber aus Wasser in lanzenförmigen, orangerothen Krystallen vom Schmelzp. 143,5° erhalten werden. Die *Triacetylverbindung* bildet gelbe Nadeln vom Schmelzp. 264°. Die Versuche über die Einwirkung von salpetriger Säure auf salzsaures m-Phenylendiamin bestätigen im Grofsen und Ganzen die Beobachtungen von Täuber und Walder [2]). *Sd.*

Ernst Täuber u. Franz Walder. Ueber Bismarckbraun II [3]). — Die Verfasser bemerken zunächst, dafs H. Küchle [4]) bereits früher die Darstellung des reinen Triamidoazobenzols beschrieben hat, und zu der Ansicht gelangt ist, dafs dieser Körper nicht den Hauptbestandtheil des *Bismarckbrauns* ausmache. Der Hauptbestandtheil bilde das *Phenylendisazo-m-phenylendiamin*; Küchle hat diesen Farbstoff synthetisch durch Combination von m-Phenylendiamin mit m-Bisdiazobenzolchlorid in saurer Lösung in nicht analysenreinem Zustande dargestellt. Die Verfasser haben nun diesen Körper sowohl aus dem unlöslichen Theil des Bismarck-

[1]) Ber. 30, 2203—2206. — [2]) Vorstehendes Referat. — [3]) Ber. 30. 2899—2902. — [4]) Doctor-Dissert. Heidelberg 1895.

brauns, als auch auf synthetischem Wege in alkalischer Lösung, und Umkrystallisiren aus Benzol in bräunlichgelben Krystallen vom Schmelzp. 118° erhalten. Wird diese Base aus Phenol und Benzol umkrystallisirt, so entstehen dunklere, bei 136° schmelzende, Krystallphenol enthaltende Krystalle. Der Hauptbestandtheil des Bismarckbrauns ist daher Phenylen-m-disazo-m-phenylendiamin; daneben finden sich noch etwas Triamidoazobenzol und endlich noch einige in Benzol unlösliche Basen vor. *Sd.*

Farbwerke vorm. Meister, Lucius u. Brüning in Höchst a. M. Verfahren zur Darstellung von Amidoazofarbstoffen aus β-Amidonaphtoldisulfosäure des Patentes Nr. 53 023. D. R.-P. Nr. 90 770[1]). — Man combinirt die Diazoverbindungen des p-Nitranilins, p-Nitro-o-toluidins und α_1-α_2-Nitronaphtylamins mit der Amidonaphtoldisulfosäure des Patentes Nr. 53 023[2]) in schwach saurer oder alkalischer Lösung und reducirt die gewonnenen Producte mit Schwefelalkalien oder Alkalipolysulfureten. Die neuen *Farbstoffe* bilden bräunliche krystallinische Massen mit Metallschimmer; die freien Farbstoffsäuren sind in Wasser schwer löslich, deren Alkalisalze jedoch leicht löslich. *Sd.*

Dieselben. Verfahren zur Darstellung von neuen Amidoazofarbstoffen aus Amidonaphtolsulfosäure G des Patentes Nr. 53 076. D. R.-P. Nr. 91 283[3]). — Man reducirt die aus den Diazoverbindungen des p-Nitranilins, p-Nitro-o-toluidins, p-Nitro-m-xylidins oder α_1-α_2-Nitronaphtylamins in saurer Lösung mit Amidonaphtolsulfosäure G[4]) erhältlichen Nitroazofarben durch alkalische Reductionsmittel zu *Amidoazofarbstoffen.* Diese neuen Farbstoffe zeichnen sich durch grofse Farbkraft, Alkalibeständigkeit, sehr gute Waschechtheit und Lichtechtheit aus. *Sd.*

Kinzlberger u. Co. in Prag. Erzeugung schwarzer Azofarbstoffe aus Dialkyldi-p-diamidoazobenzolen auf der Faser[5]). — In dem Verfahren des Hauptpatentes[6]) können die Triamidoazobenzole durch asymmetrische mono- und dialkylirte p-p-Diamidoazobenzole ersetzt werden. Unter Verwendung von β-Naphtolnatrium können so violettschwarze bis tiefschwarze, sehr echte Farben erzeugt werden. *Sd.*

Farbwerke vorm. Meister, Lucius und Brüning in Höchst a. M. Verfahren zur Herstellung alkali-, walk- und lichtechter Farbstoffe auf der Wollfaser. D. R.-P. Nr. 92 361[7]). — Es

[1]) Patentbl. 18, 139. — [2]) Daselbst 11, 679. — [3]) Daselbst 18, 209. — [4]) Daselbst 11, 679. — [5]) Daselbst 18, 859; D. R.-P. Nr. 94 735 vom 23. Juni 1896. — [6]) Patentbl. 18, 478; D. R.-P. Nr. 92 753 vom 9. Januar 1896. — [7]) Patentbl. 18, 393.

werden im sauren Bade auf Wolle die durch Combination von α-Naphtylamin mit diazotirten 1-8-Amidonaphtolsulfosäuren entstehenden *Farbstoffe* aufgefärbt und die Waare dann mit Chromsäure; Chromaten oder Dichromaten behandelt. Man erhält so dunkelbraune bis schwarzbraune echte, nicht ausblutende Färbungen. *Sd.*

Compagnie Parisienne de Couleurs d'Aniline in Paris. Färben der Halbwolle im sauren Bade mit basischen Azofarbstoffen. Franz. Pat. Nr. 264579 [1]). — Das Färben im sauren (schwefelsauren) Bade mufs mit solchen stark *basischen Farbstoffen* vorgenommen werden, die durch Kuppelung von wenigstens drei Kernen entstehen und als eine Componente eine aromatische Ammoniumbase oder Amidobenzylamin, beziehungsweise deren Derivate enthalten; oder es mufs mit basischen Safraninazofarbstoffen geschehen. *Sd.*

L. Cassella u. Co. in Frankfurt a. M. Verfahren zur Darstellung von braunen Beizenfarbstoffen. D. R.-P. Nr. 92655 [2]). — Man erhält neue *braune Azofarbstoffe*, wenn man m-Diamine mit Diazokörpern der Formel $C_6H_3(OH)(CO_2H)N{=}N{-}X{-}N{=}N{-}$ combinirt (X bedeutet darin den Rest von α-Naphtylamin oder dessen -β_3- oder β_4-Sulfosäure). Hierbei können die Diamine direct mit 2 Mol. der Diazoazokörper, oder erst mit Diazosalicylsäure und dann mit dem Diazoazokörper vereinigt werden. *Sd.*

Ch. Gafsmann und Henry George. Beobachtungen über die Copulation der Diazokörper mit den Phenolen [3]). — Durch zahlreiche Versuche wurde festgestellt, dafs alle Phenole und Naphtole, welche bei der Vereinigung mit Diazokörpern Orthooxyazokörper liefern, sich mit den Diazokörpern in neutraler oder saurer Lösung copuliren lassen. Das Monodiazophenosafranin liefert mit β-Naphtol in saurer Lösung den leicht löslichen Farbstoff *Diazinblau* oder *Naphtindon*, in alkalischer Lösung jedoch das wenig lösliche *Indoinblau.* Nitrodiazokörper reagiren mit Phenolen weit energischer als gewöhnliche Diazokörper. Bringt man ein Gemisch äquivalenter Mengen von p-Nitrodiazobenzol und Diazobenzol mit β-Naphtol (1 Mol.) in Reaction, so bildet sich ausschliefslich der Nitroazokörper. Aehnlich verhält sich das diazotirte o-Mononitrobenzidin bei der Copulation mit Salicylsäure (1 Mol.) und α_1-Naphtol-α_2-sulfosäure (1 Mol.). Nur in der genannten Reihenfolge entsteht das *Anthracenroth*, während bei erstlicher Einwirkung

---

[1]) Chemikerzeit. 21, 642. — [2]) Patentbl. 18, 484. — [3]) Compt. rend. 125, 306—309.

der Naphtolsulfosäure kein industriell werthvolles Product sich bildet. *Sd.*

A. G. Perkin. Azobenzolderivate des Phloroglucins[1]). — Combinirt man Phloroglucin in einer Lösung von Natriumcarbonat mit Diazobenzolsulfat, so bildet sich das *Phloroglucintrisazobenzol*, $C_6H_3O_3(C_6H_5N_2)_3$, welches in tiefrothen Nadeln mit grünem Glanze krystallisirt und bei 300° noch nicht schmilzt. In Alkalien ist die Substanz unlöslich, in concentrirter Schwefelsäure löst sie sich mit carminrother Farbe. In analoger Weise (auch in Gegenwart von Natriumacetat) wird das *Phloroglucin-o-trisazoanisol*, $C_6H_3O_3(C_6H_4N_2.OCH_3)_3$, gebildet, welches aus Nitrobenzol in langen, kastanienbraunen Nadeln krystallisirt, die bis 300° noch nicht schmelzen. In concentrirter Schwefelsäure löst sich dieser Körper mit violettblauer Farbe. Wird *Phloroglucindisazobenzol* (in Natriumacetatlösung erhalten) mit Diazo-m-nitrobenzol combinirt, so entsteht das *Phloroglucindisazobenzolazo-m-nitrobenzol*, $C_6H_3O_3(C_6H_5N_2)_2(C_6H_4NO_2N_2)$, welches rothe, feine, bei 290° unter Zersetzung schmelzende Nadeln bildet, und sich in concentrirter Schwefelsäure mit tief scharlachrother Farbe auflöst. *Sd.*

A. G. Perkin und H. W. Martin. Derivate des Cotoins und Phloretins[2]). — *Cotoin* wurde in alkalischer Lösung mit Diazobenzol, o-Diazotoluol und p-Diazotoluol combinirt. Das *Cotoinazobenzol*, $C_{14}H_{11}O_4.N_2C_6H_5$, krystallisirt aus Essigsäure in orangegelben Nadeln vom Schmelzp. 183 bis 184°, welche sich wenig in Alkohol, leichter in Essigsäure und verdünnten Alkalilaugen auflösen. Mit Essigsäureanhydrid und essigsaurem Natron behandelt, liefert es ein in scharlachrothen prismatischen Nadeln krystallisirendes *Diacetylderivat*, welches bei 155 bis 156° schmilzt und durch concentrirte Schwefelsäure oder alkoholisches Kali wieder verseift wird. Das *Cotoinazo-o-toluol*, $C_{14}H_{11}O_4N_2C_7H_7$, bildet ebenfalls orangegelbe Nadeln, welche bei 203 bis 204° schmelzen; das isomere *Cotoinazo-p-toluol* schmilzt bei 207 bis 208°. — *Phloretin* liefert mit Diazokörpern combinirt Diazoverbindungen. Das *Phloretindisazobenzol*, $C_{15}H_{12}O_5(C_6H_5N_2)_2$, krystallisirt in rothen Nadeln, welche unter Zersetzung bei 254 bis 256° schmelzen und sich in heifsem Nitrobenzol und verdünnten Alkalien leicht, in Alkohol fast gar nicht auflösen. Alle Versuche der Acetylirung ergaben immer nur ein *Monoacetylderivat*, $C_{15}H_{11}O_5(C_2H_3O)(C_6H_5N_2)_2$, welches orangerothe Nadeln vom Schmelzp. 217 bis 219° bildet und bei der Verseifung wieder das Phloretindisazo-

[1]) Chem. Soc. J. 71, 1154—1156. — [2]) Daselbst, S. 1149—1154.

benzol liefert. Das *Phloretindisazo-o-toluol* schmilzt bei 250 bis 251°, das isomere *Phloretindisazo-p-toluol* bei derselben Temperatur unter Zersetzung. *Sd.*

Otto N. Witt und Jens Dedichen. Studien über das Anilinazo-α-naphtol [1]). — Zur Darstellung des *Anilinazo-α-naphtols* wird eine Lösung aus 93 g Anilin, 200 ccm reiner rauchender Salzsäure und 250 ccm Wasser, gut mit Eis gekühlt, mit der theoretischen Menge Nitrit versetzt und in eine gekühlte Lösung von 155 g α-Naphtol in 2000 ccm Alkohol gegossen. Nach 24 Stunden haben sich schimmernde, blauschwarze Krystalle des salzsauren Salzes des Anilinazo-α-naphtols ausgeschieden, welche gesammelt und mit Alkohol gewaschen werden. In den Mutterlaugen befinden sich nur β-Naphtol und geringe Mengen von Anilinazo-β-naphtol. Aus dem salzsauren Salze läfst sich der freie Azokörper durch Behandeln mit siedendem Eisessig und Kaliumacetat gewinnen; beim Erkalten krystallisirt er in prächtigen rothbraunen Krystallen mit grünem Flächenglanz, welche bei 206° schmelzen. Bei dieser Abscheidung entsteht immer eine gewisse Menge eines rothen, schwer löslichen Oxydationsproductes. Die Reinigung des freien Azokörpers kann aber mit Vortheil auch durch die *Kaliumverbindung des Anilinazo-α-naphtols*, $C_{16}H_{11}N_2OK$, geschehen, welche sich vermittelst concentrirter Kalilauge leicht in grofsen, braunrothen, schwach metallglänzenden Krystallen erhalten läfst. Durch Oxydationsmittel (Nitrosodimethylanilin, Dichromat oder Eisenchlorid) geht das Anilinazo-α-naphtol in einen *rothen Farbstoff* $C_{32}H_{22}N_4O_2$ über, welcher am besten durch Ueberführung in sein *Acetylderivat*, $C_{36}H_{26}N_4O_4$ (dichroitische, mit gelbem und rothem Flächenglanz ausgestattete, atlasglänzende Nadeln vom Schmelzp. 264 bis 265°), und Verseifung des letzteren mit alkoholischer Kalilauge gereinigt werden kann. Dieser Farbstoff bildet ein tief rubinrothes Krystallmehl, welches in den meisten Lösungsmitteln unlöslich ist und bei 245 bis 246° unter Zersetzung schmilzt. In concentrirter Schwefelsäure löst sich der Farbstoff mit violetter Farbe auf. Er besitzt keine basischen Eigenschaften mehr, dagegen verhält er sich wie ein zweiwerthiges Phenol. Alkoholische Alkalilaugen lösen den Farbstoff erst mit oranger, bei Ueberschufs von Alkali mit carminrother Farbe auf. Der aus Tetrazodiphenyl und α-Naphtol entstehende Farbstoff ist nicht identisch mit dem neuen Farbstoff. Bei der Reduction des letzteren mit Zinnchlorür und Salzsäure entsteht kein Benzidin, da-

[1]) Ber. 30, 2655—2667.

gegen aber Anilin; aufserdem entsteht dabei ein zersetzliches *Zinndoppelsalz eines Di-p-amidonaphtolchlorhydrates*, welches durch wiederholtes Auflösen in Wasser und Fällen mit Salzsäure das *Di-p-amidonaphtolchlorhydrat* liefert. Dieses Chlorhydrat giebt bei der Oxydation mit Salpetersäure ein *Dinaphtochinon*, $C_{20}H_{10}O_4$, in gelblichen Krystallen, welche bei 270° sich schon zersetzen und bei der Destillation mit Zinkstaub das von Watson-Smith entdeckte *Iso-* oder *β-Dinaphtyl* liefern. Der rothe Farbstoff aus Anilinazo-α-naphtol besitzt demnach die Constitutionsformel:

OH OH

N N

$C_6H_5.N$ $N.C_6H_5$

Erwärmt man ihn einige Zeit mit concentrirter Schwefelsäure am Wasserbade, so geht er in ein *Disanilindisazodinaphtylenoxyd*, $C_{32}H_{20}N_4O$, über, welches aus siedendem Xylol in Form glänzend orangeroth gefärbter Krystalle erhalten werden kann. Dieser Körper schmilzt unter beginnender Zersetzung bei 290 bis 291°, löst sich weder in verdünnten Alkalien noch Säuren, und liefert bei der Reduction ein weifses krystallisirbares Chlorhydrat einer neuen Verbindung. Den rothen Farbstoff, sowie das aus ihm entstehende Derivat des Dinaphtylenoxydes haben O. Fischer und E. Hepp[1]) offenbar in unreinem Zustande bereits unter den Händen gehabt. Die *Sulfosäure des Anilinazo-α-naphtols (Tropäolin 000)*, deren saures Natriumsalz metallisch grün glänzende Krystalle bildet, läfst sich ebenfalls durch Eisenchlorid in das entsprechende *Dinaphtylderivat* überführen; dagegen gelingt es nicht, das Oxyazobenzol in ein analoges Diphenylderivat umzuwandeln. *Sd.*

L. Gattermann und H. Schulze. Zur Kenntnifs der von den Sulfosäuren des α-Naphtols bezw. α-Naphtylamins sich ableitenden Azofarbstoffe[2]). — Die den technischen Chemikern bekannte Thatsache, dafs sich aus α-Naphtol- oder α-Naphtylaminderivaten bei der Combination mit Diazokörpern *Azofarbstoffe* der Orthoreihe bilden, trotzdem die Parastellung im α-Naphtolderivat (oder im α-Naphtylaminderivat) frei ist, wurde genauer untersucht. Aus 1-Oxynaphtalin-5-monosulfosäure und Diazobenzolchlorid wurde der *Azofarbstoff (Cochenillescharlach G)* hergestellt und

[1]) Ber. 25, 2731. — [2]) Ber. 30, 50—55.

dieser mit Zinnchlorür gespalten. Die erhaltene, gereinigte *Amidonaphtolsulfosäure* ist sehr schwer in kaltem Wasser löslich; aus heifser Lösung krystallisirt sie beim Erkalten in farblosen Blättchen oder Nadeln. In neutralem schwefligsaurem Natron gelöst und unter Durchleiten von schwefliger Säure mit Natriumamalgam behandelt, liefert die Säure das *1-2-Amidonaphtol*, welches mit Eisenchlorid kein Naphtochinon giebt, in ammoniakalischer Lösung mit Luft geschüttelt, jedoch nach vorübergehender Grünfärbung violette, in Aether und Alkohol mit blaurother Farbe lösliche Häute liefert [1]). Der aus 1-Naphtylamin-5-sulfosäure (Laurent'sche Säure) und Diazobenzolchlorid hergestellte *Farbstoff* krystallisirt als Natriumsalz aus Wasser in schönen rothen Blättern. Die Farbstoffsäure ist in Wasser unlöslich. Es wurde nun der Farbstoff nach Angabe von H. Goldschmidt [2]) in die Benzylidenverbindung übergeführt, welche sich durch Erhitzen mit Salzsäure unter Druck nicht spalten liefs, was als Beweis für die Zugehörigkeit des Farbstoffs zur Orthoreihe angesehen werden mufs. Durch Reduction mit Zinnchlorür wurde eine *Naphtylendiaminsulfosäure* gewonnen, welche glänzende, farblose Blättchen bildet. Bei der Behandlung dieser Säure mit Natriumamalgam entstand das *1-2-Naphtylendiamin* vom Schmelzp. 95°, welches mit Eisenchlorid die grüne Reaction des Orthoderivates und andere dafür charakteristische Reactionen gab. Der aus 1-Naphtol-3-monosulfosäure und Diazobenzolchlorid dargestellte, aus Wasser in metallglänzenden rothen Blättchen krystallisirende *Azofarbstoff* ergab bei gleicher Reduction eine in breiten Nadeln krystallisirende *Amidonaphtolsulfosäure*, welche, mit Natriumamalgam behandelt, ebenfalls das 1-2-Amidonaphtol lieferte. Ebenso ergab der *Farbstoff* (violettrothe breite, lange Nadeln) aus 1-Naphtylamin-3-sulfosäure und p-Nitrodiazobenzolchlorid bei der Reduction eine in breiten Nadeln krystallisirende *Naphtylendiaminsulfosäure*, welche mit Eisenchlorid eine intensiv smaragdgrüne Färbung giebt, und die beim Behandeln mit Natriumamalgam 1-2-Naphtylendiamin liefert. Demnach lassen sich für die Bildung von Azofarbstoffen aus α-Naphtol- bew. α-Naphtylaminsulfosäuren folgende zwei Gesetze aufstellen: 1. Ist zu der OH- bezw. NH_2-Gruppe die Parastellung frei, und befindet sich zu dieser weder in Orthostellung in dem gleichen Benzolring noch in Peristellung in dem zweiten Benzolring eine Sulfogruppe, so bilden sich Farbstoffe der Parareihe. 2. Ist die Parastellung besetzt, oder ist sie frei und befindet

[1]) JB. f. 1882, S. 781. — [2]) Ber. 23, 497; 24, 1000.

sich im letzten Falle zu ihr in Ortho- oder Peri-Stellung eine Sulfogruppe, so bilden sich Azofarbstoffe der Orthoreihe. Hierbei ist vorausgesetzt, dafs die Orthostellung überhaupt frei ist. *Sd.*

A. Liebmann. Ueber Paranitranilinroth [1]). — Es wurde der Einflufs der Gegenwart von α-Naphtol im technischen β-Naphtol auf die Eigenschaften des *Paranitranilinrothes* studirt. Die Untersuchung von α- und *β-Naphtol* ergab zunächst, dafs das α-Derivat in Toluol bedeutend leichter löslich ist als das β-Naphtol, und dafs letzteres aus einer Toluollösung durch Petroleumäther vollständig gefällt wird, während das α-Derivat leichter in Lösung bleibt. Um geringe Mengen von α-Naphtol in β-Naphtol nachzuweisen, combinirt man quantitativ mit diazotirtem p-Nitranilin in Alkohol-Toluollösung, schüttelt dann mit Wasser, hebt die Toluollösung ab und behandelt letztere mit Natronlauge. Die entstehende Färbung wird mit einer ebenso aus einem β-Naphtol mit bekanntem α-Naphtolgehalt gewonnenen verglichen. Es läfst sich so ein Gehalt von 0,01 g α-Naphtol in 0,144 g β-Naphtol bestimmen. Zum Nachweise von *m-Nitranilin* in *p-Nitranilin* reducirt man eine Probe mit Zinkstaub und Salzsäure und prüft die farblose, verdünnte Lösung mit Natriumnitrit, wodurch bei Anwesenheit von m-Nitranilin (beziehungsweise m-Phenylendiamin) Bismarckbraun gebildet wird. *Sd.*

H. Schmid. Das Aetzen des fertigen Paranitranilinrothes [2]). — Die Erzeugung von mehrfarbigen Artikeln auf *Paranitranilinroth*grund durch Aufdruck von Reserven bei der Erzeugung des Rothes hat vielfache Nachtheile. Die Versuche des Aetzdruckes auf fertigem Paranitranilinroth mit den bisher üblichen Aetzmitteln mifslangen. Verwendet man jedoch geeignete organische Zinnoxydulverbindungen mit solchen Mitteln, welche das Paranitranilinroth zu lösen vermögen (Glyceride flüchtiger und fixer Säuren, wie Tartrine, Chlorhydrine, Acetine, Tartracetine, schwer flüchtige Alkohole, wie Glycerin, Amylalkohol, organische Säuren, wie Lävulinsäure, und Ester, wie Diäthylweinsäure-, Citronensäuretriäthylester), so erzielt man insbesondere bei kurzem Dämpfen eine sofortige Aetzung. Die geätzten Stücke passiren dann sofort ein Salzsäurebad und eventuell ein angesäuertes Chlorkalkbad. Durch Zufügen von geeigneten Farbstoffen zur Aetze kann man sehr echte mehrfarbige Artikel erhalten; auch mit Anilinschwarz ist die Combination durchführbar. *Sd.*

[1]) Chem. Soc. Ind. J. 16, 294—296. — [2]) Färberzeit. 8, 149—152.

A. Schklowski. Zinkausfärbungen auf Paranitranilinroth [1]. — Ferrocyanzink liefert mit basischen Anilinfarbstoffen unlösliche Verbindungen, auch in Gegenwart von Kaliumcarbonat. Diazotirtes p-Nitranilin wird wohl von Ferrocyankalium, nicht aber von Chlorzink zerstört. Auf Grund dieser Erfahrungen kann man auf dem mit Naphtol präparirten Gewebe Farben aufdrucken, welche aus Britishgum, Kaliumcarbonat, Ferrocyankalium und dem basischen Farbstoff bestehen, welchen man noch etwas Glycerin und Terpentinöl zusetzt. Der Stoff wird dann in einer mit Chlorzink versetzten Lösung der Diazoverbindung entwickelt, endlich gespült und bei 30 bis 35° R. geseift. Auch eine nachträgliche Passage durch Dichromatlösung und selbst durch $^1/_4$° Bé. starken Chlorspiritus ist zulässig. *Sd.*

Schlaepfer, Wenner u. Co. in Fratte, Provinz Salerno. Weifse und farbige Enlevagen auf Paranitranilinroth und ähnlichen Farben. Franz. Pat. Nr. 267205 [2]. — Es hat sich gezeigt, dafs *Paranitranilinroth* und ähnliche Farben durch Glucose oder eine andere Zuckerart in alkalischer Lösung und in Gegenwart von Alkohol, Phenol, Naphtol, Glycerin und Acetin reducirt werden können. Das gefärbte Zeug wird ein- oder beiderseitig mit Glucose imprägnirt und nach dem Trocknen mit einer Druckfarbe aus Alkali, Glucose, Glycerin oder Phenol und Gummi, Stärkeverdickung oder Traganth bedruckt. Der Druckfarbe können auch entsprechende andere Farbstoffe (Indigo u. s. w.) beigemengt sein. Nach dem Trocknen wird die Waare gedämpft, gesäuert, gewaschen und geseift. *Sd.*

P. Wolff. Das Aetzen der auf der Faser entwickelten Azofarben [3]. — Das von H. Schmid [4]) empfohlene Verfahren zum Aetzen von *Paranitranilinroth* hat sich durchaus nicht bewährt. Günstige Resultate konnten mit Rhodanzinn [5]), und die besten mit der alkalischen Zinkstaub-Disulfitätze erhalten werden. Die Schwierigkeit, die auf der Faser erzeugten unlöslichen Azofarben zu ätzen, beruht nicht auf einer Oxydation oder Verharzung einmal gebildeter Spaltungsproducte, sondern auf der gröfseren Widerstandsfähigkeit gegen eine Spaltung überhaupt, welche diesen Verbindungen gemäfs ihrer chemischen Constitution als zusammengesetzte Lacke zukommt. Zu einer vollkommenen Reduction ist das Zufügen eines Lösungsmittels wirkungslos, und hängt dieselbe

[1]) Chemikerzeit. 21, Rep. 275. — [2]) Daselbst, S. 965. — [3]) Färberzeit. 8, 341—344. — [4]) Dieser JB., S. 2643. — [5]) D. R.-P. Nr. 94174 vom 4. October 1896.

nur ab von der Energie der Reaction. Diese nothwendige Energie läfst sich jedoch in saurer Lösung mit Rücksicht auf die Festigkeit der Faser nicht erreichen, wohl aber in alkalischer, und hierbei ist das beste Mittel die Zinkstaub-Disulfitätze. *Sd.*

L. Paul. Mittheilungen aus der Farbenindustrie. I[1]). — A. *Zinnoberscharlach.* Durch Diazotirung der von Ullmann[2]) und Mazarra[3]) hergestellten Diamidotriphenylmethane und Kuppelung der Diazoverbindungen mit R-Salz kann man Azofarbstoffe gewinnen, welche, mit Lösungen von Soda, Chlorbaryum, Chlormagnesium und Aetznatron behandelt, die unter dem Namen „Zinnoberscharlach" bekannten Lackfarben liefern. Es wurden nun ausführlich die Versuche beschrieben, aus Diamidotriphenylmethan, den Diamidobasen aus m-Xylidin, p-Toluidin und p-Xylidin und Benzaldehyd, der Nitrodiamidobase aus p-Xylidin und p-Nitrobenzaldehyd, und der dimethylirten Diamidobase aus Dimethyl-p-xylidin und Bittermandelöl (Siedep. 200 bis 202°) durch Diazotiren und Combiniren mit Naphtolsulfosäuren zu analogen Farbstoffen zu gelangen. Hierbei ergab sich, dafs der *Farbstoff aus Diamidotriphenylmethan* sich am besten zum Ersatz von Zinnoberscharlach eignet. Bei diesen Versuchen wurde beobachtet, dafs die *Methylirung des p-Xylidins* nach der in der Technik üblichen Methode der Darstellung von Dimethylanilin (Anilin, Methylalkohol und Schwefelsäure) zu einer neuen harzartigen *Base* führt. — B. *Indazin.* Die Actiengesellschaft für Anilinfabrikation hat die Herstellung eines *blauen Farbstoffes* durch gemeinsame Oxydation von *Dimethyl-p-phenylendiamin* und *Ditolyl-m-phenylendiamin* zum Patent angemeldet. Dieser Farbstoff ist als ein Homologes des Indazins anzusehen. Die fabrikmäfsige Darstellung der Ausgangsmaterialien und die Oxydation derselben (mit Natriumdichromat) zum Farbstoff wurden ausführlich beschrieben. — C. *Ueber die nach Witt erhaltenen Farbstoffe des Patentes Nr. 49979 aus dem α-β-Dioxynaphtalin, sogen. Naphtohydrochinon.* Die Darstellung des α-β-Dioxynaphtalins aus Mandarin (β-Naphtolorange) durch Reduction, Oxydation des erhaltenen Amidonaphtols zu β-Naphtochinon und Reduction des letzteren zu α-β-Dioxynaphtalin wurde ausführlich beschrieben. Dieses Dioxynaphtalin ist in wässeriger Lösung nur bei Gegenwart von schwefliger Säure beständig. Wesentlich billiger gestaltet sich die Herstellung des α-β-Dioxynaphtalins durch Herstellung von

[1]) Zeitschr. angew. Chem. 1897, S. 20—25 u. 47—52. — [2]) JB. f. 1885, S. 929. — [3]) JB. f. 1885, S. 925.

α-Nitroso-β-naphtol nach Ilinski und Henriques[1]), Reduction desselben mit Zinnchlorür zu α-Amido-β-naphtol, Oxydation des letzteren mit Eisenchlorid (aus dem bei der Anilinfabrikation abfallenden Eisenschlamm gewonnen) und Reduction des Chinons mit schwefliger Säure. Anschliefsend wurden die Darstellungen der Azofarbstoffe aus diazotirter Sulfanilsäure, β-Naphtylamin-α-sulfosäure und Naphtionsäure einerseits und α-β-Dioxynaphtalin andererseits beschrieben. D. *Ueber die Witt'schen Farbstoffe des Patentes Nr. 49872 aus der nach Patent Nr. 50506 hergestellten α-β-Dioxynaphtalin-β-monosulfosäure.* Die Dioxynaphtalinmonosulfosäure wird aus der α-Amido-β-naphtol-β-sulfosäure (Eikonogen) durch Oxydation mit Bleisuperoxyd und Reduction der β-Naphtochinonmonosulfosäure mit schwefliger Säure gewonnen. Dieselbe liefert mit diazotirter Sulfanilsäure, Naphtionsäure, β-Naphtylamin-α-monosulfosäure, β-Naphtylamin-β-monosulfosäure, β-Naphtylamin-γ-monosulfosäure und β-Naphtylamin-δ-sulfosäure stumpfere Azofarbstoffe als das α'-β-Dioxynaphtalin. *Sd.*

Gesellschaft für chemische Industrie in Basel. Verfahren zur Ueberführung der Nitroamidophenolsulfosäure in blaue beizenfärbende Monoazofarbstoffe. D. R.-P. Nr. 93443[2]). — Die o-Amidophenolsulfosäure kann durch Nitrirung in Gegenwart concentrirter Schwefelsäure glatt in die *1-2-3-5-Nitroamidophenolsulfosäure* übergeführt werden. Diazotirt man diese Säure und combinirt sie mit den Sulfosäuren des α_1-α_4-Dioxynaphtalins und α_1-α_4-Amidonaphtols, so entstehen *Monoazofarbstoffe*, deren Chromlacke blau sind. *Sd.*

L. Cassella u. Co. in Frankfurt a. M. Verfahren zur Darstellung echter Monoazofarbstoffe für Wolle aus diazotirten Amidonaphtolsulfosäuren. D. R.-P. Nr. 94288[3]). — Man erhält gegen Alkalien und Säuren unempfindliche violette *Monoazofarbstoffe* durch Einwirkung von Diazoderivaten der Periamidonaphtolsulfosäuren auf secundäres α-Naphtylamin. *Sd.*

Actiengesellschaft für Anilinfabrikation in Berlin. Azofarbstoff für Wolle aus Pikraminsäure. Franz. Pat. Nr. 260056[4]). — Man combinirt die Diazoverbindung der Pikraminsäure zunächst mit Clève'scher α-Naphtylaminsulfosäure, diazotirt den erhaltenen Amidoazokörper und vereinigt ihn mit β-Naphtol. Der *Farbstoff* bildet ein tiefbraunes Pulver mit Metallglanz. Die wässerige, violettblau gefärbte Lösung wird von Säuren und Alkalien gefällt.

[1]) JB. f. 1885, S. 1280. — [2]) Patentbl. 18, 577. — [3]) Daselbst, S. 753. — [4]) Chem. Rundsch. 1897, S. 129.

Wolle wird durch den Farbstoff schwarzviolett gefärbt; die Färbung geht durch Nachbehandlung mit Chromsalzen in ein tiefes Schwarz von absoluter Wasch- und Lichtechtheit über. *Sd.*

Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer und Co. in Elberfeld. Verfahren zur Darstellung neuer secundärer Disazofarbstoffe. D.R.-P. Nr. 92799 [1]). — In dem Verfahren des Patentes Nr. 61707 [2]), betreffend die Darstellung von *Disazofarbstoffen*, kann man mit Vortheil das als Mittelcomponente benutzte α-Naphtylamin durch dessen β-Sulfosäuren ersetzen, wodurch leichter lösliche Farbstoffe entstehen. *Sd.*

Levinstein Limited und J. Levinstein in Manchester. Nitrosoazofarbstoffe. Engl. Pat. Nr. 7596 vom 10. April 1896 [3]). — Aehnlich wie St. v. Kostanecki Nitrosoazofarbstoffe aus Resorcinazofarbstoffen erhalten hat [4]), gelingt es, die Monoazofarbstoffe, welche Dioxynaphtalin oder dessen Sulfosäuren enthalten, in *Nitrosoazofarbstoffe* überzuführen. Hierbei kann man die entsprechenden Azofarbstoffe mit salpetriger Säure behandeln, oder man nitrosirt erst die Dioxynaphtaline und kuppelt die erhaltenen Nitrosoderivate mit diazotirten Aminen. Die gewonnenen Nitrosoazofarbstoffe färben Wolle (auch gebeizte) gelb bis tiefbraun an; die Färbungen zeichnen sich durch Licht- und Walkechtheit aus. *Sd.*

J. Levinstein und Levinstein, Ltd., in Manchester. Azofarbstoffe. Engl. Pat. Nr. 14144 vom 26. Juni 1896 [5]). — Die Diazoverbindung des p-Nitranilins trägt man in eine Lösung von 1-1'-naphtylaminsulfosaurem Natrium ein. Der entstandene Nitroazofarbstoff wird dann mit Schwefelnatrium reducirt, das Reductionsproduct abermals diazotirt und mit γ-Amidonaphtolsulfosäure combinirt. Der entstandene *Farbstoff* färbt ungebeizte Baumwolle tief indigoblau und Wolle im essigsauren Bade tief schwarz an. *Sd.*

J. Rosenberg in Biebrich a. Rh. Blaustichige, scharlachrothe Farbstoffe. Amer. Pat. Nr. 588180 [6]). — Man erhält werthvolle licht-, wasch- und alkaliechte *Azofarbstoffe*, wenn man die Diazoverbindungen der Monamine mit 1-3-Naphtylendiaminmono- oder -disulfosäuren vereinigt. So liefert die 1-3-Naphtylendiamin-6-sulfosäure mit Diazobenzol oder Diazobenzolsulfosäure einen rothen, mit Diazoxylol einen orangerothen, mit p-Nitrodiazobenzol einen braungelben, mit α- oder β-Diazonaphtalin oder diazotirter Naphtionsäure einen rothen Wollfarbstoff. Combinirt man die

[1]) Patentbl. 18, 484. — [2]) Daselbst 13, 320. — [3]) Chemikerzeit. 21, 620; Chem. Soc. Ind. J. 16, 530. — [4]) JB. f. 1889, S. 2863 f. — [5]) Chem. Soc. Ind. J. 16, 531. — [6]) Chemikerzeit. 21, 945.

1-3-Naphtylendiaminsulfosäuren mit diazotirter Dehydrothio-p-toluidinsulfosäure oder Dehydrothio-m-xylidinsulfosäure, so erhält man rothe, direct färbende Baumwollfarbstoffe. *Sd.*

Manufacture Lyonnaise de Matières Colorantes in Lyon. Darstellung primärer Disazofarbstoffe aus Salicylsäure. Franz. Pat. Nr. 258783 [1]). — Salicylsäure läfst sich nicht nur mit 1 Mol., sondern auch mit 2 Mol. einer Diazoverbindung kuppeln. Man geht hierbei zweckmäfsig von den mit Salicylsäure gewonnenen Monoazofarbstoffen aus und läfst auf diese energisch wirkende Diazokörper einwirken. Die erhaltenen *Farbstoffe* ziehen auf Chrombeizen und zeichnen sich durch Lichtechtheit und Egalisirvermögen aus. Durch den Eintritt einer Azogruppe in Ortho-Stellung zur Hydroxylgruppe wird auch der letzte Rest der Alkaliempfindlichkeit behoben. *Sd.*

Kalle u. Co. in Biebrich a. Rh. Darstellung von primären Disazofarbstoffen unter Verwendung der Amidobenzylsulfosäuren. D. R.-P. Nr. 93700 [2]). — Die *Amidobenzylsulfosäuren* (mit der Sulfogruppe in der Seitenkette) geben, ungleich den Toluidinsulfosäuren, beim Diazotiren und Combiniren mit Azofarbstoffcomponenten werthvolle *Farbstoffe.* Namentlich interessant sind die Producte, welche durch Einwirkung von 2 Mol. diazotirter Amidobenzylsulfosäuren auf 1 Mol. einer peri-Amidonaphtoldisulfosäure entstehen. Es kann übrigens hier auch 1 Mol. der diazotirten Amidobenzylsulfosäure durch 1 Mol. eines diazotirten, unsulfurirten Amins ersetzt werden. Die Amidobenzylsulfosäuren erhält man aus den Nitrobenzylsulfosäuren [3]) durch Reduction. *Sd.*

O. N. Witt. Verfahren zur Darstellung von Azofarbstoffen aus Acidylderivaten des α_1-Amido-α_2-naphtols. D. R.-P. Nr. 93312 [4]). — Die *Acidylderivate des* α_1*-Amido-*α_2*-naphtols* [5]) können als werthvolle Componenten bei der Herstellung von *Azofarbstoffen* Verwendung finden. Die mit diesen Farbstoffen erzeugten Färbungen zeichnen sich durch grofse Alkali- und Waschechtheit aus. *Sd.*

Badische Anilin- und Sodafabrik in Ludwigshafen a. Rh. Verfahren zur Darstellung von Disazofarbstoffen aus β_1-Amido-α_3-naphtol-β_4-sulfosäure. D. R.-P. Nr. 93276 [6]). — *Disazofarbstoffe* [7]) von grofser Beständigkeit gegen Licht und Säuren können erhalten werden, wenn man die Tetrazoverbindungen der p-Di-

[1]) Chemikerzeit. 21, 742. — [2]) Patentbl. 18, 629. — [3]) Daselbst 10, 704: D. R.-P. Nr. 48772. — [4]) Patentbl. 18, 562. — [5]) Daselbst, S. 117; D. R.-P. Nr. 90596. — [6]) Patentbl. 18, 562. — [7]) Daselbst 15, 589; D. R.-P. Nr. 75469.

amine der Diphenylreihe zunächst im Verhältnisse von 1:1 Mol. mit β_1-Amido-α_3-naphtol-β_4-sulfosäure vereinigt, und die so entstehenden Zwischenproducte mit Aminen, Phenolen, Amidophenolen und deren Sulfo- und Carbonsäuren combinirt. Diese Farbstoffe färben roth bis grünblau und lassen sich auch auf der Faser weiter diazotiren und mit Aminen oder Phenolen weiter vereinigen. *Sd.*

Actiengesellschaft für Anilinfabrikation in Berlin. Verfahren zur Darstellung von Disazofarbstoffen aus α_1-α_4-Amidonaphtol-α_2-β_1-disulfosäure. D. R.-P. Nr. 93853 [1]). — Werthvolle *Disazofarbstoffe* kann man erhalten, wenn man zunächst eine Tetrazoverbindung mit α_1-α_4-Amidonaphtol-α_2-β_1-disulfosäure im Verhältnifs von 1:1 Mol. zu einem Zwischenproduct vereinigt, und dieses dann weiter mit β-Oxynaphtoësäure, Phenol oder m-Phenylendiamin combinirt. Die erhaltenen Farbstoffe färben ungebeizte Baumwolle in röthlichgrauen bis schwärzlichvioletten Tönen an. *Sd.*

Badische Anilin- und Sodafabrik in Ludwigshafen a. Rh. Verfahren zur Erzeugung eines schwarzen Disazofarbstoffes auf Baumwolle aus α_1-α_3-Naphtylendiamin. D. R.-P. Nr. 93304 [2]). — Baumwolle wird zunächst in Primulin ausgefärbt, dann diazotirt und in einem Entwickelungsbade aus α_1-α_3-Naphtylendiaminchlorhydrat behandelt. Es bildet sich hierbei ein *Diazofarbstoff* aus 2 Mol. Diazoprimulin und 1 Mol. Naphtylendiamin. *Sd.*

Badische Anilin- und Sodafabrik in Ludwigshafen a. Rh. Verfahren zur Erzeugung eines schwarzen Disazofarbstoffes auf Baumwolle aus α_1-α_4-Naphtylendiamin. D. R.-P. Nr. 94074 [3]). — In dem Verfahren des Hauptpatentes [4]) kann mit Vortheil das α_1-α_3-Naphtylendiamin durch das α_1-α_4-*Naphtylendiamin* ersetzt werden. Die erhaltenen Nuancen sind schöner und grüner. *Sd.*

J. Levinstein und Levinstein, Ltd., in Manchester. Herstellung neuer Farbstoffe (Baumwollschwarz). Engl. Pat. Nr. 17065 vom 1. August 1896, Franz. Pat. Nr. 260268 [5]). — Die Amidoazofarbstoffe, welche durch Combination von diazotirter 1-4-2-Naphtylendiaminsulfosäure und verschiedenen Aminen oder Amidonaphtolen entstehen, lassen sich weiter diazotiren und mit verschiedenen Phenolen, Aminen, Diaminen und ähnlichen Substanzen vereinigen, wodurch schwarze, Baumwolle und Schafwolle färbende Körper gebildet werden. Ein werthvoller *Farbstoff* wird auf diese

---

[1]) Patentbl. 18, 629. — [2]) Daselbst, S. 573. — [3]) Daselbst, S. 749. — [4]) Daselbst, S. 573; D. R.-P. Nr. 93304. — [5]) Chem. Soc. Ind. J. 16, 675; Chemikerzeit. 21, 710.

Weise aus Amidodiazonaphtalinsulfosäure und γ-Amidonaphtolsulfosäure, Diazotiren des erhaltenen violettschwarzen Körpers und Combiniren mit m-Toluylendiamin gewonnen. *Sd.*

J. Levinstein und Levinstein, Ltd., in Manchester. Herstellung von neuen blauen bis schwarzen Farbstoffen. Engl. Pat. Nr. 17064 vom 1. August 1896 [1]). — Erhitzt man die 1-4-2-Diamidonaphtalinsulfosäure mit Eisessig und trockenem Natriumacetat, so entsteht ein *Monoacetylderivat* dieser Säure. Dieses kann diazotirt, mit Aminen und Phenolen combinirt und eventuell nach Abspaltung der Acetylgruppe neuerlich diazotirt und mit Azofarbstoff-Componenten vereinigt werden. Oder es kann, wenn bei der ersten Combination ein Amin verwendet wurde, nach weiterer Diazotirung und Combination ein *Trisazofarbstoff* gewonnen werden. Die Combination aus *Diazoacetamidonaphtalinsulfosäure* und *β-Naphtoldisulfosäure R* ist ein tief rother *Farbstoff*; nach Abspaltung der Acetylgruppe entsteht aus demselben ein rothvioletter *Farbstoff.* Wird letzterer diazotirt und mit β-Naphtol combinirt, so bildet sich ein tief blauer *Farbstoff.* Ersetzt man in diesem Beispiel die β-Naphtolsulfosäure R durch die γ-Amidonaphtolsulfosäure und spaltet dann die Acetylgruppe ab, so bildet sich ein violettschwarzer *Farbstoff.* Wird dieser diazotirt und mit m-Toluylendiamin combinirt, so erhält man einen tief schwarz färbenden Körper. *Sd.*

L. Cassella u. Co. in Frankfurt a. M. Verfahren zur Darstellung von Polyazofarbstoffen aus γ-Amidonaphtolsulfosäure. D. R.-P. Nr. 94115 [2]). — Das Verfahren bezweckt die Herstellung von *Azofarbstoffen* der allgemeinen Constitution: γ-Amidonaphtolsulfosäure–N=N–P–N=N–m–Diamin–N=N–R–OH, worin P den Rest eines p-Diamins und der Complex –N=N–R–OH die Diazoverbindung einer Amidophenolsulfo- oder -carbonsäure bedeutet. Diese Farbstoffe zeichnen sich durch ihre Unempfindlichkeit gegen Säuren aus. Ist R p-Amidophenolsulfosäure, so entstehen leicht lösliche Farbstoffe; ist R jedoch Amidosalicylsäure, so bilden sich Farbstoffe, welche unlösliche Chromlacke liefern. *Sd.*

Kalle u. Co. in Biebrich a. Rh. Verfahren zur Darstellung von Azofarbstoffen unter Verwendung von $\alpha_1\beta_2$-Naphtylendiamin-β_3-sulfosäure. D. R.-P. Nr. 93595 [3]). — Die *m-Naphtylendiaminsulfosäure* des Patentes Nr. 89061 [4]) liefert mit Diazoverbindungen der Monoamine werthvolle *Wollfarbstoffe* und mit den Tetrazo-

---

[1]) Chem. Soc. Ind. J. **16**, 608; Chemikerzeit. **21**, 742. — [2]) Patentbl. **18**. 734. — [3]) Daselbst, S. 720. — [4]) Daselbst **17**, 793.

verbindungen der p-Diamine werthvolle *Baumwollfarbstoffe*, welche sich durch grofses Egalisirvermögen und gute Licht-, Wasch- und Alkaliechtheit auszeichnen. *Sd.*

J. R. Geigy u. Co. in Basel. Verfahren zur Darstellung von wasserlöslichen Azofarbstoffen aus β_1-Trialkylammonium-β_4-naphtol. D. R.-P. Nr. 90310 [1]). — Die Salze der aus dem β_1-β_4-Amidonaphtol durch erschöpfende Alkylirung erhältlichen *Trialkylammoniumbasen* lassen sich mit Diazoverbindungen zu in Wasser löslichen, basischen Farbstoffen combiniren, welche im Allgemeinen dieselben Nüancen zeigen, wie die Derivate des β-Naphtols; sie variiren vom Gelb über Orange, Scharlachroth, Blauroth bis Blauviolett. *Sd.*

Dahl u. Co. in Barmen. Darstellung wasserlöslicher Azofarbstoffe aus Safraninen und β-Naphtol. D. R.-P. Nr. 91721 [2]). — Man erhält in Wasser lösliche *Safraninazofarbstoffe*, wenn man bei der Combination von Diazosafraninen mit β-Naphtol jeden Ueberschufs von Alkali oder Säure vermeidet. Nach der Combination erhitzt man zum Sieden, fällt mit Kochsalz und filtrirt heifs ab. *Sd.*

Farbwerke vorm. Meister, Lucius und Brüning in Höchst a. M. Verfahren zur Darstellung von wasserlöslichen Safraninazofarbstoffen. D. R.-P. Nr. 92015 [3]). — Man nimmt die Combination der diazotirten Safranine mit β-Naphtol in Gegenwart freier Salzsäure vor, wodurch direct selbst im trockenen Zustande leicht lösliche *Safraninazofarbstoffe* entstehen. *Sd.*

Kalle u. Co. in Biebrich a. Rh. Verfahren zum Aetzen von mit Safraninazofarbstoffen gefärbten Baumwollstoffen. D. R.-P. Nr. 89590 [4]). — Das Verfahren beruht auf der Eigenschaft der unsulfurirten *Safraninazofarbstoffe*, nach dem Fixiren auf der vegetabilischen Faser durch Aufdrucken von alkalisch wirkenden Mitteln (mit Britishgum verdickte calcinirte Soda, der man zur Erzielung anderer Farbeneffecte auch Farbstoffe, wie Chromin, Primulin, Alizarin u. s. w. beimischen kann) und nachträgliches Dämpfen in ihre Componenten zerlegt zu werden. *Sd.*

Farbwerke vorm. Meister, Lucius und Brüning in Höchst a. M. Verfahren zum Färben von Halbwolle im sauren Bade mit basischen Safraninazofarbstoffen. D. R.-P. Nr. 93936 [5]). — In dem im Patente Nr. 93499 [6]) beschriebenen Verfahren lassen sich auch alle basischen Azofarbstoffe benutzen, welche sich von

---

[1]) Patentbl. 18, 89. — [2]) Daselbst, S. 289. — [3]) Daselbst, S. 340. — [4]) Färberzeit. 8, 28. — [5]) Patentbl. 18, 749. — [6]) Daselbst, S. 716.

Safraninen ableiten und bisher für Halbwolle nicht verwendet worden sind, wie *Halbwollgrün B* (aus Diazodiäthylsafranin und Dimethylanilin) oder *Halbwollblau R* (aus Diazosafranin und β-Naphtol). *Sd.*

Manufacture Lyonnaise de Matières Colorantes in Lyon. Safraninazofarbstoffe. Franz. Pat. Nr. 965438[1]. — Man erhält von den bekannten ganz verschiedene *Safraninazofarbstoffe*, wenn man die Einwirkung des diazotirten Safranins auf das Amin in Gegenwart organischer Säuren (Kohlensäure, Essigsäure) vor sich gehen läfst. Die erhaltenen Farbstoffe sind in Wasser löslich und färben mit Tannin gebeizte Baumwolle in sehr echten Tönen an. *Sd.*

L. d'Andiran. Ueber die Indoine[2]. — Die Geschichte, die Eigenschaften und das Verhalten der aus Diazosafraninen und α- oder β-Naphtol und ihren Sulfosäuren gewonnenen *Indoine* wurden eingehend besprochen. *Sd.*

L. Vignon. Ueber einen Punkt in der Theorie der Färberei[3]. — Ausgehend vom Congoroth wurde die Aufgabe zu lösen versucht, welche Atomgruppirung speciell die Eigenschaft bedingt, dafs die Farbstoffe Baumwolle ohne Beize anfärben. Zu diesem Zwecke wurde Baumwolle in verschiedene Lösungen verschiedener Substanzen eingelegt und die Menge der nach dem Waschen zurückbleibenden Substanz bestimmt. Es zeigte sich dabei, dafs die Diphenyl- und die Azogruppe keinen Einflufs besitzen, dafs indefs Amidogruppen [auch tertiär gebundener Stickstoff, wie $R'-N(r')_2$] in den Diphenylderivaten, ferner in den Phenylendiaminen (mit Ausnahme des o-Phenylendiamins), endlich Hydrazine (Phenylhydrazin) das directe Befestigen auf der Faser bedingen. Es ist wahrscheinlich, dafs hierbei der Stickstoff der Gruppen $R<^{N<}_{N<}$ oder $>N-N<$ fünfwerthig wird, denn das Dijodmethylat des Tetramethylbenzidins zeigt keinerlei Verwandtschaft zur Faser. *Sd.*

W. Vaubel. Ueber die Einwirkung von Tetrazoverbindungen auf Azofarben bezw. auf gefärbte Baumwolle[4]. — Es wurde die Beobachtung gemacht, dafs die Baumwolle direct anfärbenden Farbstoffe, sowie einige andere die Eigenschaft haben, sich mit 1 oder mehr als 1 Mol. Tetrazoverbindung zu unlöslichen braunen bis schwarzen Körpern zu vereinigen. Hierzu eignen sich die eine Hydroxyl- oder Aminogruppe enthaltenden Farbstoffe sowohl,

---

[1]) Chemikerzeit. 21, 742. — [2]) Monit. scientif. [4] 11, 632—633. — [3]) Bull. soc. chim. [3] 17, 890—893; Compt. rend. 125, 357—360. — [4]) Chemikerzeit. 21, 668—669.

als auch die aus Aminonaphtol- und Dioxynaphtalinsulfosäuren hergestellten Körper. Dieselben Verbindungen bilden sich auch bei der Einwirkung der Tetrazoverbindung auf die auf Baumwolle aufgefärbten Farbstoffe, wodurch gelbe bis braune sehr echte Färbungen erzielt werden. Je nach der Dauer der Einwirkung der Tetrazolösung resultiren verschiedene Färbungen. Meist sind dieselben nach kürzerer Zeit braun; nach längerer Dauer ähnelt die Nüance bei einigen wieder der des ursprünglich angefärbten Körpers. Bei anderen endlich entstehen Mischfarben. *Sd.*

M. Ulrich und S. Baumann (Farbenfabriken vorm. F. Bayer u. Co. in Elberfeld). Schwarzblaue Azofarbstoffe. Amer. Pat. Nr. 578432 [1]). — Man erhält *schwarzblaue, substantive Azofarbstoffe* durch Combination eines tetrazotirten p-Diamins, wie Benzidin, Tolidin, Dianisidin (1 Mol.) mit 2-8-Amidonaphtol-3-6-disulfosäure (1 Mol.) und 1-8-Amidonaphtol-4-sulfosäure (1 Mol.). Die Farbstoffe können auf der Faser nochmals diazotirt und mit β-Naphtol, m-Toluylendiamin oder anderen Componenten vereinigt werden. *Sd.*

Farbwerk Mühlheim in Mühlheim a. M. Darstellung von Farbstoffen. Engl. Pat. Nr. 5857 vom 16. März 1896 [2]). — Nach dem englischen Patent Nr. 10669 vom Jahre 1895 kann man rothe bis violette *substantive Diazofarbstoffe* erhalten, wenn man die 2-Aethylamido-5-naphtol-7-sulfosäure auf Diazoverbindungen der Formel $R-N=N-R_1-N=N-$ einwirken läfst. Es hat sich nun gezeigt, dafs an Stelle der ersteren Säure auch die *2-Amido-5-naphtol-7-sulfosäure*, ferner die *2-Amido-5-naphtol-1-7-disulfosäure* und die *2-Phenylamido-5-naphtol-1-7-sulfosäure* verwendet werden kann. Die letztgenannte Säure wird durch Erhitzen von 2-Naphtylamin-5-7-disulfosäure mit Anilin und Anilinsalz, und Verschmelzen der erhaltenen phenylirten Naphtylamindisulfosäure bei 210 bis 220° zu der entsprechenden Amidonaphtolmonosulfosäure gewonnen. Ihre alkalische Lösung zeigt eine violette Fluorescenz. *Sd.*

Manufacture Lyonnaise de Matières Colorantes in Lyon. Echte Färbungen mit substantiven Farbstoffen. Franz. Pat. Nr. 264364 [3]). — *Substantive Farbstoffe*, welche noch freie Amidogruppen enthalten und auf der Faser diazotirt und mit Entwicklern (Naphtol u. s. w.) combinirt werden können, liefern auch *echtere Färbungen*, wenn man sie undiazotirt mit diazotirten Aminen (p-Nitranilin, m-Nitranilin, Anilin, Nitrotoluidin, Amido-

[1]) Chemikerzeit. 21, 493. — [2]) Daselbst, S. 671. — [3]) Daselbst. S. 642.

azobenzol, Dehydrothiotoluidin, Naphtylamin u. s. w.) zusammenbringt. Man bewerkstelligt dies, indem man die gefärbte Waare direct in die alkalische, essigsaure oder auch mineralsaure Lösung des Diazokörpers einführt und dann wäscht. *Sd.*

Actiengesellschaft für Anilinfabrikation in Berlin. Verfahren zur Darstellung eines gemischten, substantiven Diazofarbstoffes aus α_1-α_4-Amidonaphtol-α_2-sulfosäure. D. R.-P. Nr. 90962 [1]). — Die Tetrazoverbindungen des Benzidins und ähnlicher Basen lassen sich mit der α_1-α_4-Amidonaphtol-α_2-sulfosäure zu Zwischenproducten vereinigen, welche noch eine Diazogruppe enthalten, daher noch mit Phenolen oder Aminen (oder ihren Sulfosäuren) combinirt werden können. Ein besonders werthvoller, grünstichig blau färbender Körper wird so aus Tetraazodianisol, α_1-α_4-Amidonaphtol-α_2-sulfosäure und α_1-Naphtol-α_2-monosulfosäure erhalten. *Sd.*

W. H. Claus, A. Rée und L. Marchlewski in Manchester. Herstellung neuer blauer Azofarbstoffe. Engl. Pat. Nr. 18020 vom 14. August 1896 [2]). — Die neuen *Azofarbstoffe* leiten sich von p-Diaminen der Diphenylreihe und γ-Amidonaphtolsulfosäure ab. So wird beispielsweise die Tetrazoverbindung des Tolidins zunächst mit 1-4-Naphtolsulfosäure im Verhältnifs gleicher Moleküle vereinigt, und das entstandene Zwischenproduct mit dem Amidoazokörper, erhalten aus diazotirter γ-Amidonaphtolsulfosäure und dieser Säure selbst, combinirt. Dieser Farbstoff kann dann neuerdings diazotirt und mit m-Toluylendiamin vereinigt werden. *Sd.*

J. Rosenberg. Rothviolette Farbstoffe. Amer. Pat. Nr. 588181 [3]). — Durch Combination der Tetrazoverbindungen der zur Darstellung von direct färbenden Farbstoffen üblichen p-Diamine (Benzidin, Tolidin, Dianisidin, p-Phenylendiamin u. s. w.) mit 1-3-Naphtylendiaminmono- und -disulfosäure kann man werthvolle licht-, wasch-, alkali- und säureechte, blaurothe bis schwarze, substantive *Baumwollazofarbstoffe* gewinnen, welche, auf der Faser aufgefärbt, sich nochmals diazotiren und mit Phenolen und Aminen vereinigen lassen. *Sd.*

Actiengesellschaft für Anilinfabrikation in Berlin. Verfahren zur Darstellung von Diazofarbstoffen mit Amidonaphtolsulfosäuren. D. R.-P. Nr. 90010 [4]). — Gewisse Amidonaphtolsulfosäuren vereinigt man mit p-Nitrodiazobenzol, reducirt den erhaltenen Azokörper mit Schwefelalkalien, diazotirt den ent-

---

[1]) Patentbl. 18, 172. — [2]) Chem. Soc. Ind. J. 16, 676. — [3]) Chemikerzeit. 21, 945. — [4]) Patentbl. 18, 43.

standenen Diamidokörper abermals und combinirt nun mit Phenolen, Aminen, Amidophenolen oder deren Sulfosäuren. Diese *Farbstoffe* werden sowohl von animalischer als auch von vegetabilischer Faser direct im Salz- oder Seifenbade aufgenommen und eignen sich daher besonders zum Färben von gemischten Geweben. *Sd.*

Farbwerk Griesheim a. M., Nötzel, Istel u. Co. in Griesheim a. M. Verfahren zur Darstellung von Diazofarbstoffen aus Diphenylin. D. R.-P. Nr. 90070 [1]). — Die bei der Benzidindarstellung abfallenden, *Diphenylin* enthaltenden Laugen werden direct mit Nitrit behandelt und dann mit Salicylsäure combinirt. Der entstandene gelbe *Farbstoff* färbt mit Chrom gebeizte Wolle in sehr echter Weise an. Er ist dem isomeren Chrysamin weit überlegen. *Sd.*

Farbenfabriken vorm. F. Bayer u. Co. in Elberfeld. Neuerung in dem Verfahren zur Darstellung Baumwolle direct färbender secundärer Disazofarbstoffe. D. R.-P. Nr. 92708 [2]). — Direct färbende, lichtechte und alkalibeständige, roth- bis blauviolette *Disazofarbstoffe* werden erhalten, wenn man an Stelle der in der Patentschrift Nr. 69265 [3]) genannten, an zweiter Stelle benutzten, weiter diazotirbaren Amidoproducte die β_1-Amido-α_3-naphtol-β_4-monosulfosäure oder die β_1-Amido-α_3-naphtol-α_1-β_4-disulfosäure verwendet. *Sd.*

Kalle u. Co. in Biebrich a. Rh. Verfahren zur Darstellung von secundären Disazofarbstoffen mit α_1-β_2-Naphtylendiamin-β_3-sulfosäure in Mittelstellung. D. R.-P. Nr. 92654 [4]). — Die gelb- bis tiefbraunen *Disazofarbstoffe* werden erhalten, wenn man die aus Tetrazoverbindungen der p-Diamine und m-Naphtylendiamin-β_3-sulfosäure gewonnenen einfachen und gemischten Disazofarbstoffe neuerdings in saurer Lösung diazotirt und mit Aminen, Phenolen, deren Sulfo- und Carbonsäuren combinirt. *Sd.*

J. R. Geigy u. Co. in Basel. Verfahren zur Darstellung von substantiven Baumwollfarbstoffen aus alkylsubstituirten β_1-α_4-Amidonaphtol-β_3-sulfosäuren. D. R.-P. Nr. 91506 [5]). — Die Tetrazoverbindungen der p-Diamine geben mit den methylirten und äthylirten β_1-Amido-α_4-naphtol-β_3-sulfosäuren symmetrische *Disazofarbstoffe*, welche in Wasser leicht löslich sind, ungebeizte Baumwolle grau bis schwarz anfärben und hervorragend licht-

---

[1]) Patentbl. **18**, 43. — [2]) Daselbst, S. 414. — [3]) Daselbst **14**, 748. — [4]) Daselbst **18**, 413. — [5]) Daselbst, S. 243.

und seifenechte Töne erzeugen. Auch in der Hitze ändern die Färbungen ihre Nüance nicht. *Sd.*

Kalle u. Co. in Biebrich a. Rh. Verfahren zur Darstellung von echten Wollfarbstoffen. D. R.-P. Nr. 92 311 [1]). — Läfst man das Zwischenproduct aus Mono-o-nitrotetrazodiphenyl (1 Mol.) und Salicylsäure (1 Mol.) auf Resorcin einwirken (im Verhältnifs von 2 Mol. Tetrazokörper auf 1 Mol. Resorcin), so entsteht ein schwer löslicher *Disazokörper*, welcher durch Sulfuriren in einen leicht löslichen braunen *Wollfarbstoff* übergeführt werden kann [2]). *Sd.*

Farbwerke vorm. Meister, Lucius und Brüning in Höchst a. M. Erzeugung von blauen gemischten Disazofarbstoffen auf der Faser aus Dianisidin, β-Naphtol, Dioxnaphtalinen, Naphtolcarbonsäuren, Naphtol- und Dioxynaphtalinsulfosäuren. D. R.-P. Nr. 86 937 [3]). — Die *Farbstoffe* werden aus diazotirtem Dianisidin, β-Naphtol (1 Mol.) und mit Substitutionsproducten desselben (1 Mol.) erzeugt, und sind röther, seifen- und lichtechter als jene Combinationen, welche 2 Mol. Substitutionsproduct entsprechen. Die Gewebe werden in bekannter Weise unter Zusatz von geeigneten Fettsäureverbindungen grundirt, und dann mit diazotirtem Dianisidin (mit oder ohne Zusatz von Kupfersalzen) gefärbt oder bedruckt. *Sd.*

Badische Anilin- und Sodafabrik in Ludwigshafen a. Rh. Verfahren zur Darstellung schwarzer primärer Disazofarbstoffe aus α_1-α_4-(1:8)-Oxynaphtylaminmonosulfosäure. D. R.-P. Nr. 91 855 [4]). — Durch Combination von α_1-α_4-Amidonaphtol-α_2-sulfosäure (1 Mol.) mit Diazoverbindungen (2 Mol.) entstehen neue schwarze *Disazofarbstoffe.* Je nachdem man die Säure mit 2 Mol. derselben oder verschiedenartigen Diazoverbindungen kuppelt, entstehen einfache oder gemischte Disazofarbstoffe. Besonders werthvoll haben sich die Combinationen der Säure mit Anilin, Toluidin, Xylidin, p-Anisidin, p-Nitranilin, Acet-p-phenylendiamin, p-Amidosalicylsäure, Amidoindazol und α-Naphtylamin (je 2 Mol.), oder Gemische von je zwei der genannten Körper, oder mit Diazosulfanilsäure erwiesen. Die Vereinigung der Componenten kann in alkalischer, neutraler oder saurer Lösung mit gleichem Endresultat vorgenommen werden. *Sd.*

M. Böniger in Basel. Blauer Farbstoff. Amer. Pat. Nr. 584 981 [5]). — Man combinirt die Tetrazoverbindung des Di-

[1]) Patentbl. 18, 397. — [2]) Vgl. Patentbl. 17, 537; D. R.-P. Nr. 87 484. — [3]) Zeitschr. angew. Chem. 1896, S. 704. — [4]) Patentbl. 18, 289. — [5]) Chemikerzeitung 21, 567.

anisidins in alkalischer Lösung mit 1-Naphtol-3-6-8-trisulfosäure im Verhältnisse von 1:1 Molekül und vereinigt das entstandene Zwischenproduct mit β-Naphtol. Der resultirende, bronzefarbige *Disazofarbstoff* löst sich leicht in Wasser mit blauer Farbe auf, welche durch Soda nicht verändert, durch Aetznatron aber röthlich-violett gefärbt wird. Der Farbstoff ist in Methylalkohol leicht, in Aethylalkohol schwer löslich; in starker Schwefelsäure löst er sich mit grünblauer Farbe auf. *Sd.*

Ch. H. Rudolph und J. Herbabny (K. Oehler in Offenbach a. M.). Blaurother Tetrazofarbstoff. Amer. Pat. Nr. 594123 [1]). — Diazotirt man Di-o-chlorbenzidin und combinirt mit β_1-Naphtylamin-β_2-β_3-disulfosäure (Amido-R-säure), so erhält man einen *blaurothen Tetrazofarbstoff*, welcher Baumwolle direct in säureechter Weise anfärbt. Der Farbstoff löst sich in Wasser leicht auf und giebt dann nur auf Zusatz concentrirter Alkalilaugen einen rothen, flockigen Niederschlag. In concentrirter Schwefelsäure löst er sich mit rein blauer Farbe auf. (Der Farbstoff wird unter dem Namen *Toluylenroth* in den Handel gebracht.) *Sd.*

J. Rosenberg in Biebrich a. Rh. Gemischte substantive Farbstoffe. Amer. Pat. Nr. 588182 [2]). — Bei Verwendung von 1-3-Naphtylendiaminmono- und disulfosäuren kann man substantive, sehr licht-, wasch- und alkaliechte *Azofarbstoffe* erhalten, in welchen die noch vorhandene Amidogruppe abermals diazotirt und mit Aminen und Phenolen in Reaction gebracht werden kann. So kann der aus diazotirtem Benzidin, Salicylsäure (1 Mol.) und 1-3-Naphtylendiaminmonosulfosäure (1 Mol.) erhaltene Farbstoff auf der Faser weiter diazotirt und mit m-Diaminen combinirt werden, wodurch tiefe, echte Töne gewonnen werden können. Oder das Product aus diazotirtem p-Nitranilin und 1-8-Amidonaphtol-4-6-disulfosäure K (1 Mol.) wird mit tetrazotirtem Benzidin (1 Mol.) combinirt und die noch freie Diazogruppe mit 1-3-Naphtylendiamin-6-sulfosäure abgesättigt. *Sd.*

W. H. Claus, A. Rée und L. Marchlewski in Manchester. Violette, blaue bis braune Azofarbstoffe. Engl. Pat. Nr. 26210 vom 20. November 1896 [3]). — Die neuen *Azofarbstoffe* enthalten eine Amidoazogruppe, welche durch Combination von diazotirter γ-Amidonaphtolsulfosäure mit dieser Säure selbst in saurer Lösung erhalten wird. Die allgemeine Formel dieser Farbstoffe ist: $XN_2 . D . N_2 G_2 N_2 D N_2 X$. Darin bedeutet X ein Amin, Phenol, Amido-

[1]) Chemikerzeit. 21, 1084. — [2]) Daselbst, S. 879. — [3]) Chem. Soc. Ind. J. 16, 907.

phenol, Naphtol oder Amidonaphtol, sowie deren Sulfo- und Carboxylderivate, D ein Radical eines tetrazotirbaren p-Diamins, und G_2 die oben erwähnte Amidoazogruppe aus γ-Amidonaphtolsulfosäure. *Sd.*

Farbwerke vorm. Meister, Lucius und Brüning in Höchst a. M. Verfahren zur Darstellung von Trisazofarbstoffen aus α_1-α_4-Dioxynaphtalinsulfosäure. D. R.-P. Nr. 91036 [1]). — Zahlreiche neue *Farbstoffe*, welche sich vom Typus R-p-Diamin-Dioxynaphtalinsulfosäure-Diazoverbindung ableiten [2]), haben sich als technisch wichtig erwiesen. Hierbei sind unter p-Diamin Benzidin und Tolidin, unter Diazoverbindungen jene von Sulfanilsäure und Naphtionsäure und unter R m-Diamine und Amidonaphtoldisulfosäure H verstanden. Die neuen Farbstoffe erzeugen schwarzblaue bis schwarze Nüancen. *Sd.*

J. Levinstein und Levinstein, Ltd., in Manchester. Neue Azofarbstoffe (Baumwollbraun und -roth). Engl. Pat. Nr. 23523 vom 9. December 1895 [3]). — Ein diazotirtes Paradiamin (Benzidin, Tolidin, Dianisidin, Aethoxybenzidin, Diamidostilbendisulfosäure) wird zunächst mit Salicylsäure (1 : 1 Mol.) und das entstandene Zwischenproduct mit Anilin oder einem Homologen desselben (1 : 1 Mol.) combinirt. Der entstandene Farbstoff wird dann neuerdings diazotirt und mit Naphtylamin, Naphtol, Amidonaphtol, Dioxynaphtalinsulfosäuren, oder mit den entsprechenden Benzolderivaten gepaart. Die gewonnenen *Farbstoffe* sind nicht nur für Baumwolle, sondern auch für Wolle, Seide und Jute verwendbar. *Sd.*

K. Jedlicka in Basel. Grüne Triazofarbstoffe. Amer. Pat. Nr. 585104 [4]). — Man erhält *grüne*, die Baumwolle direct färbende *Triazofarbstoffe* von grofser Licht- und Alkaliechtheit, wenn man ein Tetrazoderivat einer p-Diamidobase der Diphenylreihe (1 Mol.) mit einem Monoazofarbstoff (1 Mol.), erhalten aus einer Amidonaphtoldisulfosäure und einer Diazobenzoësäureverbindung, und dann mit einem Phenol (Phenol, Resorcin, Kresol, Kresotinsäure) (1 Mol.) vereinigt. Die Farbstoffe lösen sich in Wasser auf; sie sind jedoch in Alkohol, Aether und Benzol unlöslich. *Sd.*

L. Cassella u. Co. in Frankfurt a. M. Verfahren zur Darstellung von Polyazofarbstoffen aus Amidonaphtolsulfosäuren. D. R.-P. Nr. 94144 [5]). — Die Tetrazokörper der Formel —N_2-p-Di-

---

[1]) Patentbl. 18, 190. — [2]) Daselbst 17, 697; D. R.-P. Nr. 88391; Patentbl. 17, 815; D. R.-P. Nr. 89346. — [3]) Chem. Soc. Ind. J. 16, 39. — [4]) Chemikerzeitung 21, 567. — [5]) Patentbl. 18, 753.

amin-N_2-γ-Amidonaphtolsulfosäure-N_2– werden in alkalischer Lösung mit einem in saurer Lösung gebildeten Monoazofarbstoff aus Periamidonaphtolsulfosäure (1 Mol.) vereinigt und der entstandene Zwischenkörper mit Phenolen oder Aminen (m-Diaminen) (1 Mol.) gekuppelt. Die entstehenden *Farbstoffe* färben Baumwolle direct grünschwarz bis tief schwarz an. *Sd.*

L. Cassella u. Co. in Frankfurt a. M. Verfahren zur Darstellung von Polyazofarbstoffen mit Amidonaphtolsulfosäuren. D. R.-P. Nr. 95415 [1]). — In den Zwischenkörpern der allgemeinen Formel „–N=N-p-Diamin-γ-Amidonaphtolsulfosäure-γ-Amidonaphtolsulfosäure" [2]) kann mit Vortheil 1 Mol. der γ-Amidonaphtolsulfosäure durch je 1 Mol. β_1-α_4-Amidonaphtol-β_2-β_3-disulfosäure, α_1-α_4-Amidonaphtol-α_2-sulfosäure, α_1-α_4-Amidonaphtol-β_2-β_3-disulfosäure oder α_1-α_4-Amidonaphtol-β_1-α_4-disulfosäure ersetzt werden. Die so sich bildenden Zwischenkörper können entweder direct oder nach vorhergegangener weiterer Diazotirung mit Phenolen und Aminen gepaart werden, wodurch werthvolle *Polyazofarbstoffe* entstehen. *Sd.*

Farbwerke vorm. Meister, Lucius und Brüning in Höchst a. M. Verfahren zur Darstellung direct färbender Polyazofarbstoffe aus Chromotropsäure. D. R.-P. Nr. 91894 [3]). — Man läfst auf eine Tetrazoverbindung (1 Mol.) einen Chromotropsäureazofarbstoff (1 Mol.) und Resorcin (1 Mol.) einwirken [4]) und erhält so vorwiegend grau bis schwarz färbende *Polyazofarbstoffe.* *Sd.*

Farbenfabriken vorm. F. Bayer u. Co. in Elberfeld. Verfahren zur Erzeugung von Polyazofarbstoffen. D. R.-P. Nr. 92469 [5]). — Bei dem im Patente Nr. 65262 [6]) beschriebenen Verfahren lassen sich als endständige Componenten auch mit Vortheil die β_1-Amido-α_3-naphtol-β_4-sulfosäure [7]) und die β_1-Amido-α_3-naphtol-α_1-β_4-disulfosäure [8]) verwenden, und ergeben Farbstoffe von hervorragender Schönheit und Echtheit. *Sd.*

L. Cassella u. Co. in Frankfurt a. M. Azofarbstoff aus Amidonaphtolsulfosäure. Engl. Pat. Nr. 3028 vom 10. Februar 1896 [9]). — Man combinirt 1 Mol. einer Tetrazoverbindung mit 1 Mol. γ-Amidonaphtolsulfosäure und dann mit einem hydroxylhaltigen m-Diaminazofarbstoff (hydroxylirtes Chrysoïdin). Letzterer wird aus den Diazoverbindungen von Amidophenol- oder

---

[1]) Deutsche Chemikerzeit. **12**, 412. — [2]) D. R.-P. Nr. 86110. — [3]) Patentblatt **18**, 308. — [4]) Vgl. Patentbl. **17**, 815; D. R.-P. Nr. 89285. — [5]) Patentblatt **18**, 397. — [6]) Daselbst **14**, 24. — [7]) Engl. Pat. Nr. 2614 von 1893. — [8]) Patentbl. **16**, 441; D. R.-P. Nr. 80878. — [9]) Chem. Rundsch. 1897, S. 48.

Amidonaphtolsulfosäuren oder -carbonsäuren gewonnen. Die resultirenden *Farbstoffe* färben Baumwolle tief schwarz; die erzielten Färbungen sind sehr wasch- und lichtecht. Auch Chrombeizen lassen sich zur Eixirung der Farbstoffe benutzen. *Sd.*

Actiengesellschaft für Anilinfabrikation in Berlin. Verfahren zur Darstellung von Polyazofarbstoffen aus primären Disazofarbstoffen. D. R.-P. Nr. 91141 [1]). — Man erhält weitere [2]) werthvolle *Polyazofarbstoffe*, wenn man von der Tetrazoverbindung desjenigen primären Disazofarbstoffes ausgeht, welchen man aus der β_1-β_2-Amidonaphtol-β_3-sulfosäure durch Combination mit p-Nitroanilinsulfosäure (2 Mol.) und darauf folgende Reduction erhält. Diese Tetrazoverbindung liefert beispielsweise mit m-Toluylendiamin einen sehr lichtechten Farbstoff, der ungebeizte Baumwolle intensiv schwarz färbt. *Sd.*

Farbwerk Friedrichsfeld, P. Remy in Mannheim. Verfahren zur Darstellung von Polyazofarbstoffen mittelst m-Phenylen- bezw. Toluylenoxaminsäure. D. R.-P. Nr. 94635 [3]). — Es werden werthvolle *Polyazofarbstoffe* erhalten, wenn man diazotirtes m-Mononitrobenzidin oder m-Mononitrotolidin zunächst mit m-Phenylen- bezw. m-Toluylenoxaminsäure (1 Mol.) und mit einer Amido- oder Phenolsulfosäure (1 Mol.) vereinigt, den entstandenen Disazokörper abermals diazotirt und mit einem Phenol, Amin, Amidophenol, oder deren Sulfo- oder Carbonsäuren kuppelt. Die erhaltenen Farbstoffe sind lichtechter als die gleichartigen, nicht nitrirten Farbstoffe; sie lassen sich ferner auf gebeizter und ungebeizter Wolle fixiren und daher mit Vortheil zum Färben von Halbwolle verwenden. *Sd.*

Gesellschaft für chemische Industrie in Basel. Verfahren zur Darstellung substantiver Azofarbstoffe, welche neben der Azogruppe gleichzeitig die Aldazingruppe enthalten. D. R.-P. Nr. 90357 [4]). — Die Aldehydazofarbstoffe (aus p-Diazoaldehyden und Azocomponenten) liefern bei der Condensation mit Diamid neue *Disazofarbstoffe*, welche die Baumwolle im neutralen oder alkalischen Salzbade direct anfärben. Man kann je nach der Wahl der Aldehydazofarbstoffe so gelbe, rothe, violette bis blaue Disazofarbstoffe gewinnen. Die Condensation mit Diamid geschieht in essigsaurer Lösung bei Wasserbadtemperatur; die entstandenen Farbstoffe werden aus der alkalisch gemachten Flüssigkeit ausgesalzen. *Sd.*

---

[1]) Patentbl. 18, 190. — [2]) Daselbst 17, 5; D. R.-P. Nr. 84390; Patentbl. 17, 746; D. R.-P. Nr. 88848. — [3]) Patentbl. 18, 820. — [4]) Daselbst, S. 89.

Gesellschaft für chemische Industrie in Basel. Verfahren zur Darstellung von substantiven Polyazofarbstoffen. D. R.-P. Nr. 91817 [1]). — Zur Gewinnung der im Patente Nr. 90357 [2]) beschriebenen *Polyazofarbstoffe* isolirt man die leicht zersetzlichen Tetrazokörper nicht, sondern man läſst auf die schwach saure Lösung der p-Diazoaldehyde Diamidsalze kurze Zeit einwirken und combinirt dann sofort in schwach alkalischer (Soda-) oder schwach saurer Lösung mit den Azofarbstoffcomponenten. *Sd.*

J. R. Geigy u. Co. in Basel. Darstellung von Azofarbstoffen aus p-Diamidoditolylamin, p-Diamidophenyltolylamin, p-Diamidooxydiphenylaminäther, p-Diamidooxyphenyltolylaminäther und den Homologen dieser Verbindungen. Franz. Pat. Nr. 258521 [3]). — Man stellt zunächst durch Oxydation eines Gemisches molekularer Mengen der Chlorhydrate eines Diamins und Monoamins mit Kaliumdichromat ein Indamin her und reducirt dieses mit Zinkstaub. Hierdurch werden folgende p-Diamidobasen erhalten: *p-Diamidoditolylamin*, *p-Diamidophenyltolylamin*, *p-Diamidooxydiphenylaminäther*, *p-Diamidooxyphenyltolylaminäther*, *p-Diamidooxyditolylaminäther*, *p-Diamidophenylxylylamin*, *p-Diamidotolylxylylamin*, *p-Diamidodixylylamin*, *p-Diamidooxyphenylxylylaminäther* und *p-Diamidooxytolylxylylaminäther*. Diese p-Diamine werden dann diazotirt und in üblicher Weise mit *Azofarbstoff*componenten vereinigt, wodurch blaue bis schwarze symmetrische und gemischte *Disazo-* und *Trisazofarbstoffe* erhalten werden. *Sd.*

J. Just. Ueber Ingrainfarben [4]). — Die bisher bekannt gewordenen Methoden zur Herstellung von *Ingrainfarben* wurden besprochen. Als neu wurde mitgetheilt, daſs nicht nur Benzidin, sondern auch insbesondere Benzidinsulfosäure von der Baumwolle in einer solchen Menge aufgenommen wird, daſs bei folgender Diazotirung und Combination mit Azofarbstoffcomponenten intensive Färbungen erhalten werden können. *Sd.*

E. Frank in Köln a. Rh. Verfahren zum Färben in einem stark sauren Bade aus Naphtylaminderivaten und Tetrazoverbindungen von Paradiaminen. D. R.-P. Nr. 94173 [5]). — Man färbt das Baumwoll- oder Seidengewebe bei gewöhnlicher Temperatur während mehrerer Stunden in einem mit Salzsäure stark sauer gemachten Bade, welches die Tetrazoverbindung eines p-Diamins (Tolidin, Benzidin, Dianisidin, Aethoxybenzidin) und α-Naphtyl-

---

[1]) Patentbl. 18, 289. — [2]) Vgl. daselbst, S. 89. — [3]) Chemikerzeit. 21, 878 u. 879. — [4]) Daselbst, S. 139 u. 140. — [5]) Patentbl. 18, 749.

amin, α-Amidonaphtol oder dessen Aether enthält. Der *Azofarbstoff* bildet sich hierbei langsam auf der Faser. *Sd.*

E. Grofsmann. Ueber das Färben mit substantiven Farbstoffen bei niedriger Temperatur [1]). — Entgegen den Vorschriften und der allgemeinen Ansicht über das *Färben mit substantiven Farbstoffen* in der Kochhitze wurde die Beobachtung gemacht, dafs sehr viele derartige Farbstoffe, insbesondere die sogenannten schwer ziehenden, bei Temperaturen von 40 bis 50°, einzelne (Chrysophenin G, Erika BN und 2 GN) sogar bei gewöhnlicher Temperatur in derselben Intensität die Baumwolle anfärben, wie bei Kochhitze, und dafs hierbei die Nüancen häufig weit reiner ausfallen als bei höheren Temperaturen. Die bei niedrigeren Temperaturen gefärbten Zeuge sind nur nicht ganz so waschecht, wie jene in der Kochhitze gefärbten, was jedoch in Anbetracht der überhaupt nicht grofsen Waschechtheit der mit den genannten Farbstoffen gefärbten Gewebe kaum als Nachtheil anzusehen ist. *Sd.*

W. Hofacker. Das neue Kuppelungsverfahren und seine Anwendung im Zeugdruck [2]). — Eine grofse Anzahl substantiver Farbstoffe besitzt die Eigenschaft, nach dem Auffärben mit Lösungen von Diazokörpern behandelt, waschechte Färbungen zu geben. Diese Eigenschaft der genannten Farbstoffe (auch des Paranitranilinroths) kann nun auch im Zeugdruck Anwendung finden. Zu diesem Zwecke werden die gefärbten Zeuge mit verdickten Lösungen von Diazokörpern bedruckt, dann getrocknet, und nach dem Passiren des Mather-Platt'schen Apparates gewaschen. Wird zugleich Zinnsalz-Aetze gedruckt, so wird in die Reihenfolge der Operationen noch ein Dämpfen eingeschoben. Der Zusatz von Metallsalzen (Kupferchlorid) erhöht die Lichtechtheit der erzielten Nüancen. Man kann auch substantive Farbstoffe auf den Stoff drucken und letzteren dann durch Diazolösungen ziehen. *Sd.*

F. Petersen u. Co. in Schweizerhall bei Basel. Färben von echtem Schwarz. Franz. Pat. Nr. 266 477 [3]). — Die nach dem Verfahren des französischen Patentes Nr. 257 245 und des Zusatzpatentes vom 8. Januar 1897 erhaltenen *Farbstoffe* lassen sich durch Kuppelung mit Diazo- und Tetrazoverbindungen auf der Faser in tiefere und echtere Producte überführen. Es hat sich ferner gezeigt, dafs auch die sich von nicht sulfirten p-Diaminen ableitenden analogen *Polyazofarbstoffe* in ähnlicher Weise auf der

[1]) Färberzeit. 8, 166—167. — [2]) Daselbst, S. 357 u. 358. — [3]) Chemikerzeitung 21, 945.

Faser entwickelt werden können. Als Entwickler sind in erster Linie genannt: die Diazoverbindungen des p-Nitranilins, Benzidins, Aethoxybenzidins, Dianisidins, Tolidins, α-Naphtylamins, β-Naphtylamins, Amidoazobenzols und des Amidoazotoluols. *Sd.*

L. Cassella u. Co. in Frankfurt a. M. Verfahren, Wollfärbungen decaturecht zu machen. D. R.-P. Nr. 94048 [1]). — Gewisse aus Amidoazonaphtalinsulfosäuren und Aminen dargestellte *Azofarbstoffe (Naphtylaminschwarz D, Naphtylblauschwarz N, Anthracitschwarz, Jetschwarz, Sulfonschwarz)* verändern sich beim Erhitzen in der Decatur. Dies kann verhindert werden, indem man die gefärbten Gewebe vor der Decatur mit Chloraten oder Kupferoxydsalzen tränkt. *Sd.*

Diazoverbindungen.

Stefan v. Niementowski und Johann v. Roszkowski. Ueber die Diazotirung des Anilins [2]). — Veranlaſst durch gewisse Beobachtungen über die Bildung von Diazoamidoverbindungen neben Diazosalzen [3]) haben die Verfasser die Diazotirung des Anilins unter verschiedenen Bedingungen zu studiren begonnen. Um die Verhältnisse, welche in den von ihnen benutzten Lösungen vorliegen, näher kennen zu lernen, stellten sie zunächst die Löslichkeit der Nitrite und Anilinsalze, die benutzt wurden, fest. 100 ccm H_2O lösen bei 15°: 0,2676—0,29855 $AgNO_2$, 83,25—79,52 $NaNO_2$, 138,49—137,91 KNO_2, 5,64—6,58 Anilinsulfat, 17,762 Anilinchlorhydrat. Die Differenzen ergaben sich bei verschiedenen Versuchsanordnungen. Verfasser bestimmten die Leitfähigkeit von Silbernitrit $\mu_{50} - \mu_{\infty} = 74{,}5—130$, von $NaNO_2$ $\mu_{16} - \mu_{\infty} = 99{,}59—123$. Aus diesen Zahlen leiten sie mit Hülfe bekannter Werthe für die Wanderungsgeschwindigkeit des NO_2-Ions die Zahl 72,3 ab. Die Leitfähigkeit des Kaliumnitrits ist $\mu_{10} - \mu_{\infty} = 132{,}6—162{,}6$, des Anilinchlorhydrates $\mu_{10} - \mu_{\infty} = 92{,}5—168{,}0$, des Anilinsulfats $\mu_{10} - \mu_{\infty} = 129{,}0—298{,}0$. Der Verlauf der Leitfähigkeit zeigt bei den Anilinsalzen nur geringe Steigung bis zur Erreichung eines constanten Endwerthes, weshalb die Werthe von μ_{∞} hier einigermaſsen unsicher sind, er deutet auf hydrolytische Dissociation hin. Die Wechselwirkung von Anilin und Nitrit in wässeriger Lösung ergab das für den Verfasser überraschende Resultat, daſs in reichlichen Mengen Diazoamidobenzolsilber oder bei Anwendung

[1]) Patentbl. 18, 749. — [2]) Zeitschr. physik. Chem. 22, 145—169. — [3]) JB. f. 1893, S. 1919.

von Alkalinitrit Diazoamidobenzolnatrium entstand, dessen Menge der Verdünnung proportional wuchs. Seine Entstehung wird auf die Anwesenheit von NO_2-Ionen in der Lösung zurückgeführt. Noch besser wird die Ausbeute an Diazoamidobenzolsalz resp. dessen Umsetzungsproducten, wenn statt des freien Anilins Salze desselben verwendet wurden. Die Ausbeute an Diazoamidobenzol ist am besten, wenn die reagirenden Salze annähernd gleichen Ionisationsgrad zeigen. Bei Anwendung saurer Anilinlösung wurde z. B. bei einem Molekül überschüssiger Salzsäure nach 24 Stunden (!) bei 0° noch Diazoamidobenzol erhalten, bei Gegenwart von 2 Mol. HCl trat dieses Product nicht mehr auf. In den theoretischen Erörterungen spielen die Ionen H und C_6H_5NH des Anilins eine nicht ganz verständliche Rolle. Das Ion C_6H_5NH ist es, welches durch Reaction mit dem Ion NO_2 die Bildung von Diazoamidobenzol verursacht. Diese C_6H_5NH-Ionen sind bei Anwendung von Anilinsalzen zahlreicher vorhanden, eine gleiche vergröfsernde Wirkung hat auch die Gegenwart freier Säuren. Die Verfasser sind sich der Mängel, welche ihre Versuche zeigen, bewufst, und versprechen weitere Untersuchungen. *Mg.*

A. Hantzsch. Zur Kenntnifs normaler Diazoverbindungen [1]. — Hantzsch wendet sich in einem die gleichen Thatsachen behandelnden Artikel gegen einen im vorigen Jahrgang referirten Aufsatz von Blomstrand (JB. f. 1896, S. 236, 237, 1883), welcher unter „weitgehender Mitwirkung“ von Bamberger entstanden sei. Wie erinnerlich, hatte Blomstrand die Angabe Bamberger's (JB. f. 1896, S. 235) über die Unmöglichkeit, aus normalem Diazobenzolkali durch Na-Amalgam Phenylhydrazin zu erhalten, sowie briefliche Mittheilungen Bamberger's über den Inhalt der vorigen Abhandlung dazu verwendet, eine neue Stütze für die von ihm und Bamberger vertretene Diazoniumformel der normalen Diazotate und geradezu eine Forderung der von ihm vertretenen Anschauungen darin zu erblicken. Hantzsch legt daher besonderes Gewicht darauf, dafs es ihm in allen Fällen leicht gelang, Phenylhydrazine auch aus den sogenannten normalen Salzen zu gewinnen, unter bestimmten Bedingungen sogar in annähernd gleicher Menge aus beiden Isomeren. In einer Nachschrift bestätigt er allerdings das Resultat eines Versuches von Kongger, führt dieses jedoch auf Unreinheit der verwendeten Lösungen zurück und zeigt, wie man unter veränderten Bedingungen auch aus normalem p-Br-Diazobenzolkali in einer Ausbeute von 42 Proc. p-Br-Phenylhydrazin

[1]) Ber. 30, 339—346.

erhalten kann. Verfasser theilt aufserdem Leitfähigkeitsbestimmungen des normalen Salzes p-Na–SO_3–C_6H_4–N_2OK + $4H_2O$ mit, aus denen hervorgeht, dafs Hantzsch dieses Salz in völliger Reinheit in Händen hatte; bekanntlich gelang Bamberger die Darstellung des reinen Salzes nach der von Hantzsch gegebenen Vorschrift nicht. *Mg.*

Farbwerke vorm. Meister, Lucius und Brüning in Höchst a. M. Verfahren zur Darstellung haltbarer Doppelverbindungen aromatischer Diazokörper [1]). — Durch Ausfällen schwach saurer oder neutraler Diazolösungen mit Zinnsalzen unter Zusatz von Zink und Thonerdesalzen erhielten die Farbwerke Höchst Doppelverbindungen, welche nicht nur selbst, sondern auch in Form der damit hergestellten Druckfarben werthvolle Haltbarkeit zeigen. *Mg.*

Kinzelberger und Co. in Prag. Verfahren zur Darstellung haltbarer Diazoverbindungen für Druckfarben. D. R.-P. Nr. 93109 [2]). — Die *Diazoverbindungen* von p-p-Diamidoazobenzol und Triamidoazobenzol (p-Amidochrysoidin) sowie deren Homologe können durch Umwandlung in Oxalate in haltbare Verbindungen übergeführt werden. Die mit diesen Oxalaten bereiteten Druckfarben verändern sich bei 12stündigem Stehen im Druckraum nicht. *Sd.*

Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer und Co. in Elberfeld. Verfahren zur Darstellung von Salzen von Diazo- und Tetrazoverbindungen mit β-Naphtolsulfosäuren. D. R.-P. Nr. 93305 [3]). — Man kann haltbare *Salze der Diazo- und Tetrazoverbindungen* [4]) erhalten, wenn man die gewöhnlichen Salze dieser Körper in neutraler oder mineralsaurer Lösung mit den Salzen der leicht zugänglichen β_1-Naphtol-α-sulfosäure umsetzt. Am besten verhält sich hierbei die Tetrazoverbindung des Dianisidins und das Nitrodiazobenzol. Das *naphtolsulfosaure Tetrazosalz des Dianisidins* bildet ein braunrothes Pulver, welches in wässeriger Lösung mit einer alkalischen β-Naphtollösung einen blauen Niederschlag giebt und sich in concentrirter Schwefelsäure mit dunkelgrüner Farbe auflöst. *Sd.*

Fabriques de Produits Chimiques de Thann et de Mulhouse in Thann i. Els. Verfahren zur Darstellung von haltbaren Diazo- und Polyazosalzen der Naphtalindisulfosäuren. D. R.-P. Nr. 94280 [5]). — Die naphtalinsulfosauren Diazosalze [6])

[1]) Patentbl. 18, 47; D. R.-P. Nr. 94495 v. 4. Juni 1896. — [2]) Patentbl. 18, 541. — [3]) Daselbst, S. 574. — [4]) Daselbst, S. 372; D. R.-P. Nr. 92169. — [5]) Patentbl. 18, 750. — [6]) Daselbst 16, 422; D. R.-P. Nr. 81039.

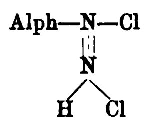
sind wegen ihrer schweren Löslichkeit nicht gut verwendbar. Dagegen lassen sich leicht lösliche, gelbe, krystallinische *Salze der Naphtalindisulfosäuren* gewinnen, wenn man concentrirte Lösungen äquivalenter Mengen von Diazosulfaten und naphtalindisulfosaurem Natron vermischt. Diese Salze halten sich, vor Sonnenlicht und Feuchtigkeit geschützt, unbegrenzt; beim Erhitzen schmelzen sie unter Aufblähen und verglimmen ohne Verpuffung. *Sd.*

Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer und Co. in Elberfeld. Verfahren zur Darstellung von Salzen der Tetrazoverbindungen der Diphenylreihe mit β-Naphtoltrisulfosäuren. D. R.-P. Nr. 92169[1]. — Die β-Naphtoltrisulfosäuren vereinigen sich mit Tetrazoverbindungen der Diphenylreihe nicht zu Azofarbstoffen, sondern liefern nur die schwer löslichen *Salze dieser Tetrazoverbindungen.* In diesen Salzen ist die Reactionsfähigkeit der Diazogruppen noch erhalten, indem sie sich in alkalischer Lösung mit Azofarbstoffcomponenten vereinigen lassen. Diese Salze sind sehr beständig und können für Färberei- und Druckzwecke zur Erzeugung von Azofarbstoffen in fester Form in den Handel gebracht werden. *Sd.*

Suender. Verfahren der Herstellung fester und beständiger Diazokörper, bestehend im Ausfällen der Diazokörper aus ihrer Lösung mit Hülfe der Salze schwerer Metalle und Kochsalz und Trocknen der erhaltenen Producte, und Verwendung derselben in der Färberei und Druckerei. Franz. Pat. Nr. 254650[2]. — Die auf gewöhnliche Art hergestellten Diazokörper des p-Nitranilins, Dianisidins, α- und β-Naphtylamins, Benzidins, Tolidins und Amidoazobenzols werden mit Salzen schwerer Metalle (Zink- und Zinnsalze) und Kochsalz gefällt, und die Niederschläge bei 30 bis 33° getrocknet. *Sd.*

A. Hantzsch. Ueber saure Diazoniumchloride[3]. — Solche Salze sind nach A. Hantzsch in zwei Typen bekannt. 1. Einfachsaure Salze, z. B. das Salz $Br_3C_6H_2N_2HCl + 4H_2O$. Es zersetzt sich bei 67° unter Knall, kann in Wasserlösung unzersetzt gekocht werden und ist fest wenig beständig. Ferner $CH_3Br_2{-}C_6H_2N_2ClHCl + 2H_2O$ aus 2-6-Dibrom-p-toluidin. Dieses geht über Kali in ein Salz des zweiten Typus über. 2. Drittelsaure Salze, von denen das des p-2-6-Dibromtoluidins, p-Br-Anilins, Trichloranilins, p-Xylidins erwähnt werden. Anilin gab keine sauren Diazoniumsalze. Wahrscheinlich besitzen die einfachsauren Salze die Formel

[1]) Patentbl. 18, 372. — [2]) Monit. scientif. [4] 11, 50. — [3]) Ber. 30. 1153—1158.



und können sich mit zwei Molekeln neutralem Salz zu den Drittelsalzen vereinigen. *Mg.*

Benno Hirsch. Zur Kenntnifs halogenisirter Diazoniumchloride [1]). — Reine, feste, halogenisirte Diazoniumchloride entstehen nach Benno Hirsch durch Einwirkung von Amylnitrit auf absolut säurefreie Aminsalze in Alkohol unter sorgfältiger Vermeidung jedes Säureüberschusses. Andernfalls ist es nicht möglich, die Salze mit neutraler Reaction zu erhalten, da sich gern saure Salze, wie $3\,Cl{-}C_6H_4N_2{-}Cl + HCl$, bilden. Die beschriebenen Chloride (p-Br-, p-S-, o-m-p-Cl-Diazoniumchlorid) werden als völlig ungefährlich geschildet. (Immerhin ist auch hier Vorsicht geboten. Das nicht explosive p-Nitrodiazobenzolnitrat verursachte gelegentlich einen schweren Unfall. Anm. des Referenten.) *Mg.*

A. Hantzsch und F. Mollwo Perkin. Zur Wanderung von Diazogruppen [2]). — Dieselben beobachteten, dafs bei der Einwirkung von Diazoniumchlorid auf p-Br-Anilin in alkoholischer oder essigsaurer Lösung stets mehr oder weniger Dibromdiazoamidobenzol entsteht. Es ist dies ein neuer Fall der von Griefs entdeckten [3]) und von Schraube und Fritsch [4]) ausführlich untersuchten „Wanderung von Diazogruppen". Merkwürdiger Weise entstehen aus Br-Diazoniumsalz und Anilin auch nicht Spuren von Dibromkörpern. Die Diazogruppe wandert vom positiven Phenyl zum negativen Bromphenyl, in der gleichen Richtung also, wie bei der Einwirkung von Diazotoluol auf Sulfanilsäure in alkalischer Lösung, entgegengesetzt wie bei der Einwirkung von Nitrodiazobenzol auf p-Toluidin in saurer Lösung. Der Verlauf der Reaction ist noch unaufgeklärt, da ältere Versuche (vgl. Schraube und Fritsch) die salzartige Diazoniumformel nicht berücksichtigen, und von der nunmehr aufgegebenen Chlorstickstoffformel $C_6H_5{-}N{=}N{-}CCl$ ausgehen. *Mg.*

A. Hantzsch. Umlagerung bromirter Diazoniumchloride in chlorirte Diazoniumbromide [5]). — Dafs bromirte Diazoniumchloride chlorirte Diazoniumbromide liefern können, findet sich schon angedeutet in einer Arbeit von Silberstein [6]); zuerst nachgewiesen

---

[1]) Ber. 30, 1148—1153. — [2]) Daselbst, S. 1412—1415. — [3]) Ber. 15, 2190. — [4]) JB. f. 1896, S. 1886. — [5]) Ber. 30, 2334—2355. — [6]) JB. f. 1883, S. 767 ff.

wurde diese eigenthümliche Umwandlung im Laboratorium von Hantzsch durch Schleifsing. Nach vielen vergeblichen Versuchen, ein reines Tribromdiazoniumchlorid darzustellen, gelang es schliefslich, zwar nicht dieses, aber ein HCl-Additionsproduct von der Formel $Br_3C_6H_2N_2$–Cl.HCl.4H_2O darzustellen, dessen Verhalten über die eigenthümliche Thatsache Aufklärung gab, weshalb bei den früheren Versuchen stets Präparate mit ionisirbarem Brom erhalten wurden. Dieses weifse, nicht selbst explodirende Salz ging beim Liegen freiwillig in ein Gemenge von Chlorbromdiazobromiden über; es färbte sich hierbei gelb und wurde sehr explosiv. Eine einheitliche Reaction konnte wegen der Anwesenheit von Säure nicht durchgeführt werden. Spätere erfolgreichere Versuche von M. Jäger gestatten den Verlauf der Reaction genau zu verfolgen. Oft genügt schon eine geringe Temperaturerhöhung, um die farblosen Chloride der bromirten Diazoverbindungen fast momentan in die gelben sehr selbstexplosiven Bromide überzuführen. Am schnellsten erfolgen diese Umlagerungen in alkoholischer Lösung, allmählich schon im festen Zustande, viel langsamer in wässeriger Lösung; sie erfolgt schneller in saurer als in neutraler Lösung und wird durch die Constitution charakteristisch beeinflufst. Es findet nämlich bei Anwesenheit eines Atoms Brom im Kern keine, zweier Atome langsame, dreier Atome schnelle Wanderung des Chlors an Stelle eines Kern-Broms statt. Nur Bromatome in Ortho- und Parastellung kommen überhaupt in Betracht. Diese Erscheinung erinnert bis ins Einzelne an die im vorigen Jahre von Hirsch [1]) beschriebene Umlagerung der Diazoniumrhodanide in Rhodandiazobenzole; nur kann die Rhodangruppe auch Chlor verdrängen, welches bei den hier beschriebenen Reactionen sich stärker als Brom erweist. Aus den angegebenen Beobachtungen über den Einflufs des Lösungsmittels kann geschlossen werden, dafs nur die *ionisirbaren*, nicht aber ionisirte Halogenatome der Wanderung fähig sind. Auffallend im höchsten Grade ist die Leichtbeweglichkeit der kernsubstituirenden Halogene; im Gegensatz zu anderen Reactionen (mit NaOH, $AgNO_3$) scheint es sich hierbei um eine monomolekulare Reaction zu handeln. Die Darstellung der Materialien erfolgte nach den Angaben von Hantzsch [2]) sowie in üblicher Weise. Dankenswerth ist, dafs Verfasser auf die Gefahren der ganz *unberechenbaren* festen Diazokörper hinweist. So ist das von Silberstein als harmlos geschilderte Tribromdiazoniumbromid ähnlich explosiv wie Chlor-

[1]) JB. f. 1896, S. 1903. — [2]) Ber. 30, 1153.

stickstoff; Diazobenzolchlorid erwies sich gleichfalls einmal als explosiv. [Referent kennt Fälle, wo sogar *Diazosulfanilsäure* unter Zertrümmerung aller nahen Glasgegenstände brisant explodirte.] 2-4-Dibromdiazoniumchlorid

$$\mathrm{Br}\langle\overset{\mathrm{Br}}{\bigcirc}\rangle-\underset{\underset{\mathrm{N}}{\|}}{\mathrm{N}}-\mathrm{Cl}\,.\,H_2O$$

giebt 2-4-Chlorbrom-Diazoniumbromid, und bei weiterer Behandlung mit HCl Dichlordiazoniumbromid. Welches Br (2 oder 4) zuerst ersetzt wurde, ist nicht festgestellt. Dibrom-o-toluoldiazoniumchlorid, zunächst als drittelsaures Salz erhalten (3 [$Br_2C_6H_2CH_3N_2Cl$] HCl) giebt mit Aether aus alkoholischer Lösung gefällt das neutrale Salz. Dieses liefert zuerst Chlor-brom, dann -dichlororthotoluoldiazoniumbromid, das aus letzterem erhältliche m-Dichlortoluol schmilzt bei 26°. Schneller als das 2-4-Dibrom-o-toluolsalz und das 2-4-Dibrombenzolsalz lagert sich das 2-6-Dibrom-p-toluolsalz um und liefert unter geringer Zersetzung ein Product, welches durch Zersetzung in Alkohol reines symmetrisches Dichlortoluol vom Schmelzp. 26° ergiebt. Das 2-6-Dibromtoluoldiazoniumbromid kommt in einer gelben und einer braunen Modification vor, die sich chemisch völlig gleich verhalten, bei 97 bis 98° explodiren, mit Alkohol zersetzt 3-5-Dibromtoluol vom Schmelzp. 39°, beim Stehenlassen im Exsiccator 3-4-5-Tribromtoluol vom Schmelzp. 88 bis 89° liefern. 3-5-m-Dibromdiazoniumchlorid wurde als einfach saures Salz von der Formel $Br_2C_6H_3N_2Cl.HCl + 4H_2O$, als drittelsaures Salz von der Formel $(Br_2C_6H_3N_2Cl)_3HCl$ und als neutrales Salz erhalten. Es widerstand allen Umlagerungsversuchen. 2-4-6-Tribromdiazoniumchlorid liefert primär ein Diazosalz, welches nur ionisirbares Brom enthält und mit Alkohol ausschliefslich ein symmetrisches Dibromchlorbenzol vom Schmelzp. 96° entstehen läfst; das zweite Umlagerungsproduct konnte nicht in Substanz, wohl aber durch sein Zersetzungsproduct mit Alkohol nachgewiesen werden. Es entstand Dichlorbrombenzol vom Schmelzp. 82 bis 84°. Saures Trichlordiazoniumchlorid entstand beim Sättigen einer alkoholischen Lösung des Tribromchlorids mit Salzsäuregas und Fällen mit Aether. Durch Kochen des Endproductes dieser Umlagerung mit Alkohol unter Verzicht auf vorherige Isolirung entstand Trichlorbenzol (63,5°). Eine etwas abweichende Umlagerung führte vom Tribromdiazoniumchlorid der Formel $C_6H_2Br_3N_2-Cl.HCl.4H_2O$ zu Dibromchlordiazoniumchlorid, $Br_2Cl.C_6H_2-N_2Cl.4H_2O$ (weifs), dessen Bildung über ein

sehr labiles Zwischenproduct ($ClBr_2C_6H_2-N_2BrHCl$, gelb explosiv?) zu erfolgen scheint. Einige von Schleifsing erhaltene Doppelsalze seien kurz angeführt: $Br_3C_6H_2N_2J.CdJ_2$, ist gelb, ein zweites Doppelsalz $(Br_3C_6H_2N_2J)_2CdJ_2$ dagegen roth. Das Trichlordiazoniumchloriddibromid (Schmelzp. 136°), Trichlordiazoniumchloriddijodid, Trichlordiazoniumchloridbromidjodid

$$C_6H_2Cl_3N_2Cl.Br_2$$
$$C_6H_2Cl_3N_2Cl.J_2$$
$$C_6H_2Cl_3N_2Cl.Br.J$$

wurden dargestellt, um zu beweisen, dafs eine Umkehrung der Halogenwanderung, d. h. Ersatz von Cl durch Br oder J, niemals stattfindet, wie dies mit Bestimmtheit aus den Producten der Zersetzung hervorgeht. Der Verfasser schliefst mit der Beschreibung einiger neutraler halogenreicher Diazoamidoverbindungen. Hexachlordiazoamidobenzol (schmilzt bei 141°), Hexabromdiazoamidotoluol aus 2-4-6-Toluidin, sind farblos. In Bezug auf das von Walther (J. prakt. Chem. [N. F.] 55, 548) beschriebene zweite Diazoamidobenzol kann Verfasser den Verdacht nicht unterdrücken, dafs es sich um kleine Verunreinigungen handelte. Völlig ausschliefsen liefs sich dieser Argwohn ja auch nicht bei Beurtheilung der von Hantzsch und Perkin beobachteten tiefschmelzenden unsymmetrischen Diazoamidoverbindungen. *Mg.*

A. Hantsch und K. Danziger. Ueber Diazocyanide und Diazoniumcyaniddoppelsalze [1]). — In dieser Arbeit glaubt Hantzsch den strengen Beweis führen zu können, dafs die von Bamberger für die kuppelnden, stark gefärbten Diazocyanide in Betracht gezogene Formel eines Diazoniumcyanids

$$\begin{array}{l} X-N-C\equiv N \\ \quad\ \ \vdots\,| \\ \quad\ \ N \end{array}$$

unmöglich sei. Er hat, wie in einer später zu publicirenden Arbeit berichtet werden soll, wässerige Lösungen von Diazoniumcyanid hergestellt, welche alle vorausgesagten Eigenschaften der Lösungen von Alkalicyaniden besafsen, sich jedoch sehr leicht isomerisiren, da

$$\begin{array}{l} C_6H_5-N-CN \\ \qquad\quad \vdots\vdots \\ \qquad\quad N \end{array}$$

hydrolytisch zum Theil in Blausäure und alkalisch reagirendes

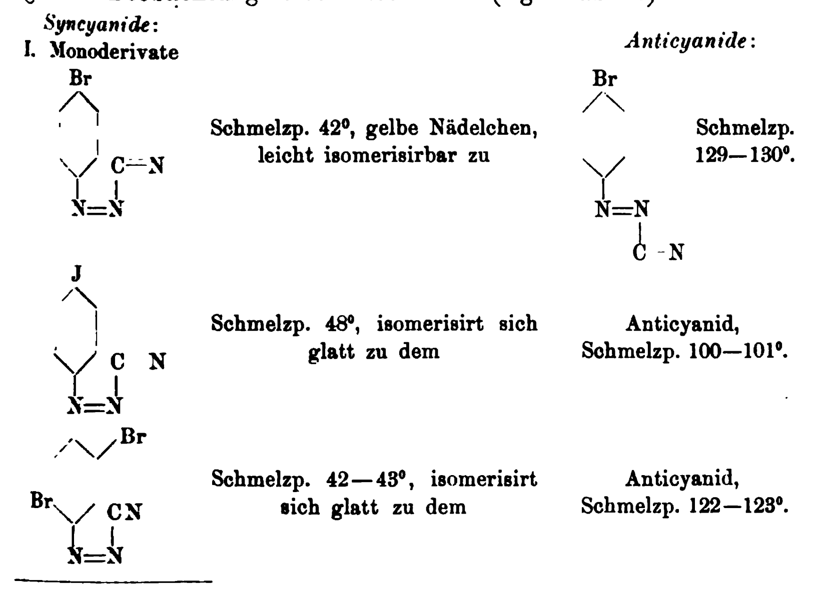
$$\begin{array}{l} C_6H_5-N-OH \\ \qquad\quad \vdots\,| \\ \qquad\quad N \end{array}$$

[1]) Ber. 30, 2529—2548.

gespalten ist. Durch Alkali wird nach Hantzsch bekanntlich die Umlagerung in die „Syn-Form“ veranlafst. Dagegen reagiren Diazoniumsilbercyanide neutral, und sind daher sowohl in wässerigen Lösungen wie in fester Form isolirbar. Diese Lösungen besitzen die Eigenschaften echter Diazoniumsalzlösungen, durch Essigsäure werden sie unter Abscheidung von Blausäure und Cyansilber in Diazoniumacetat verwandelt, ohne dafs sich Syndiazocyanid, welches doch säurestabil und unlöslich in Wasser ist, abscheidet; es kann dieses deshalb auch nicht der Formel

$$C_6H_5N-C{=}N$$
$$N$$

entsprechen. Aufser ihrem chemischen Verhalten (gegen Benzolsulfinsäure vergl. unten) haben die isomeren Diazocyanide auch in molekularvolumetrischer Beziehung (von J. Traube untersucht) sich gleichartig erwiesen. Die Unterschiede beider Reihen sind nur gradueller und nicht principieller Natur. Die Bildung der Syn-Cyanide aus Diazoniumsalzen wird mit der Bildung von Hydrocyanrosanilin aus Cyankalium und Rosanilinchlorhydrat in Parallele gebracht [1]). Der Einflufs der Constitution auf die Beständigkeit der isomeren Cyanide ist durch das Studium einer grofsen Beobachtungsreihe beleuchtet. (Vgl. Tabelle):

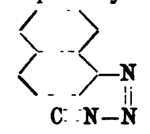


[1]) Fischer u. Jennings, JB. f. 1893, S. 1243.

Syncyanide (I. Monoderivate):		*Anticyanide*:
Br, Br, CN, N=N	Schmelzp. 60°, gelbrothe Nadeln, isomerisirt sich unglatt unter Zersetzung zu dem	Anticyanid, Schmelzp. 85°.
Br, Br, C≡N, N=N	Schmelzp. 44—45°, verschmiert völlig	—
Br, Br, Br, C≡N, N=N	Schmelzp. 59—60°, kuppelt schwer, sehr beständig, isomerisirt sich unglatt zu	Anticyanid, Schmelzp. 147°.
Cl, Cl, Cl, C≡N, N=N	Schmelzp. 55°, sehr beständig, isomerisirt sich glatt zu	Anticyanid, rothe Nadeln, Schmelzp. 100—101°.
CH_3, CH_3, CH_3, C≡N, N=N	Schmelzp. 38—39°, dunkelrothe Krystalle, wenig beständig, nicht isomerisirbar	—
CH_3, CH_3, Br, C≡N, N=N	Schmelzp. 49—50°, isomerisirt sich zu	Anticyanid, Schmelzp. 64—65°.
OCH_3, C≡N, N=N	Schmelzp. 50°.	Anticyanid, Schmelzp. 122°.

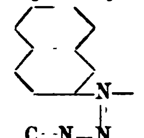
Syncyanide (I. Monoderivate): *Anticyanide*:

α-Naphtalinsyndiazocyanid:



Schmelzp. 57—58°, isomerisirt sich rasch und glatt zu — Anticyanid, Schmelzp. 116°.

β-Naphtalinsyndiazocyanid:



Schmelzp. 51—52°, isomerisirt sich rapide zu — Anticyanid, Schmelzp. 131°.

Bemerkenswerther Weise wird sowohl die Isomerisation zu Anticyanid wie auch die Kuppelungsfähigkeit durch Anwesenheit zweier o-Substituenten ungünstig beeinflufst. Hierzu gehört auch eine Specialreaction der Diorthocyanide gegen alkoholisches Alkali, das unter stürmischer N_2-Entwickelung Reduction und Ersatz der Azogruppe durch Wasserstoff veranlafst. Die sonst immer erfolgende Anlagerung von Alkohol unter Bildung von Imidoäther,

$$n-N_2C\begin{matrix}\diagup OC_2H_5 \\ \diagdown NH\end{matrix},$$

ist also durch die Orthosubstituenten erschwert. Halogene stabilisiren das Molekül, Alkoholradicale vermindern die Beständigkeit. Von den Diazoniumsilbercyaniden sei das p-Br-Derivat erwähnt. Es besitzt die Formel $BrC_6H_4N_2.CNAgCN$, reagirt in wässeriger Lösung neutral und explodirt bei 119 bis 120°. *Mg.*

A. Hantzsch u. M. Schmiedel. Weiteres über Diazosulfonate und über freie Diazosulfonsäuren[1]. — A. Hantzsch verfolgte mit M. Schmiedel zunächst den Einflufs, welchen der Eintritt von Substituenten in den Benzolkern auf die Beständigkeit der Homologen des von ihm als Benzoldiazosynsulfonat bezeichneten Isomeren des bekannten Salzes $C_6H_5N_2-SO_3K$ ausübt. Weder Alkoholradicale noch das Methoxyl stabilisiren die Synconfiguration. Durch Eintritt von Halogenen dagegen entstehen ziemlich beständige Derivate; am beständigsten sind die in Ortho-Stellung, am unbeständigsten die in Meta-Stellung. Verfasser glaubte an dem sehr beständigen o-Chlor- und o-p-Dijodderivat eine hellere Farbe zu beobachten als an den schneller zersetzlichen Salzen der Meta-Reihe. Die Tiefe der Färbung nimmt mit der Unbeständigkeit zu. Das Tribromdiazobenzol-

[1] Ber. 30, 71—88.

sulfonat liegt nur in einer Form von mittlerer Beständigkeit vor, dem die Verfasser Synconfiguration zuschrieben. Gleichfalls kommt diese Configuration den nur in einer Form existirenden Salzen, welche sich von den beiden Naphtylamiden ableiten, zu. Diese zerfallen unter Mitwirkung von Wasser leicht in Hydrosulfat, Sulfit, N_2 und Azonaphtalin. Die Isomerisation zu Antisalzen kann mehr qualitativ durch Abnahme der Kuppelungsfähigkeit, quantitativ unter Benutzung des Umstandes, daſs die Syn-Verbindungen sich beim Titriren mit Jod wie echte Sulfite verhalten, auch zeitlich verfolgt werden. Die Schnelligkeit der Isomerisation entspricht dem Beständigkeitsgrade. Durch Kali wird die Isomerisation verlangsamt. Auffallender Weise vollzieht sich die Isomerisation nicht im Sinne der für monomolekulare Reactionen geltenden Formel:

$$log \frac{a}{a - x} \cdot \frac{1}{t} = C$$

(a = ursprüngliche Menge, $a - x$ = Menge, die zur Zeit t noch vorhanden war, C eine Constante), sondern es nehmen die Werthe von l mit zunehmender Zeit ab. Da das gebildete Antisalz nachweislich nicht hemmend wirkt, muſs die Umlagerung in irgend complicirter Weise verlaufen. Der folgenden Beschreibung der verschiedensten Sulfonate sei die Angabe entnommen, daſs sich aus den Derivaten der Naphtylamine das α-α-Azonaphtalin in Gestalt alizarinrother, grünlich schimmernder Nadeln vom Schmelzp. 188 bis 190° darstellen läſst, während das β-β-Azonaphtalin entweder dunkelrothe Prismen vom Schmelzp. 204° (aus Chloroform) oder hellgelbe Nadeln und röthlichgelbe Schüppchen (sublimirt) vom gleichen Schmelzpunkt bildet. Die vom Verfasser zuerst dargestellten Diazosulfonsäuren gehören der Anti-Reihe an. Sie werden durch Zersetzung der Anti-Silbersalze mit der berechneten Menge Salzsäure als gelbe, mehr oder weniger beständige Lösungen erhalten, welche beim Verdunsten im Vacuum über H_2SO_4 die festen Säuren liefern. Es wurden so dargestellt o-p-Dibrombenzolantidiazosulfonsäure, deren Silbersalz sich bei 166° zersetzt, p-Bromdiazobenzolsulfonsäure, rothgelbe Prismen von geringerer Beständigkeit, sowie p-Toluol-anti-diazosulfonsäure, Schmelz. 112 bis 114° (nicht ganz rein). In Bezug auf die von Bamberger befürwortete und von Blomstrand eifrig vertheidigte Diazoniumformel der „Syndiazosulfonate“:

$$\begin{array}{c} N \\ C_6H_5N—SO_3K \end{array}$$

bemerkt Verfasser, dafs dies durch die Farbe der Ionen ausgeschlossen sei. Unmöglich könne das als Ion farblose Diazonium mit dem farblosen Ion SO_3 ein gefärbtes complexes Ion:

$$C_6H_5N\begin{matrix}\nearrow N \\ \searrow SO_3-\end{matrix}$$

bilden. Er macht zum Schlufs nochmals auf gewisse Analogien dieser Isomerien mit anderen Classen von Stereoisomeren aufmerksam. *Mg.*

A. Hantzsch u. Martin Singer. Ueber die Producte aus Diazokörpern und Benzolsulfinsäuren[1]). — Hantzsch unternahm zusammen mit Martin Singer die Untersuchung der sogenannten Diazosulfone, um eventuell Stereoisomere zu entdecken, aber, wie schon vorher v. Pechmann[2]), mit durchaus negativem Erfolge. Er erhielt stets nur eine Form, einerlei ob man von Diazoniumsalzen, von Diazoäthern, Syn- oder Antidiazocyaniden ausgeht. Wegen ihrer Beständigkeit, Indifferenz gegen Säuren und Alkalien, geringer Neigung, den Stickstoff abzuspalten etc., zählt sie Verfasser den „Antidiazosulfonen“:

$$\begin{matrix}C_6H_5N \\ \| \\ N-SO_2C_6H_5\end{matrix},$$

zu, während die Syndiazosulfone wegen spontaner Isomerisirung nicht darstellbar seien. p-Toluoldiazophenylsulfon, durch Einwirkung von Benzolsulfinsäure auf die wässerige Lösung von Diazo-p-toluidin erhalten, krystallisirt aus Alkohol in gelben Nadeln vom Schmelzp. 90°. O-Anisoldiazophenylsulfon wird in geringer Ausbeute in goldglänzenden Nadeln vom Schmelzp. 104° erhalten; das entsprechende p-Anilinderivat schmilzt 40° tiefer. P-Chlorbenzoldiazophenylsulfon ist glatt erhältlich, schmilzt bei 102 bis 103°, und wird unter verschiedenen Bedingungen ohne Andeutung eines Isomeren gewonnen. Tribromdiazophenylsulfon schmilzt bei 122° und gehört ebenfalls der Isoreihe an, während, wie erwähnt, das zu dieser Base gehörige Diazosulfonat ein Syn-Körper ist[3]). Das p-Br-Diazophenylsulfon (gelbrothe Nadeln vom Schmelzp. 116°) wird in Eisessiglösung von Zinkstaub zu p-Bromphenylsulfazid, $BrC_6H_4-NH-NH-SO_2C_6H_5$, reducirt. Ebenso wenig zeigte das mit gleichem Erfolge von v. Pechmann[4]) untersuchte p-Nitroderivat Andeutungen von dem Vorhandensein eines Isomeren. α-Naphtalindiazophenylsulfon (Schmelzp. 95°), p-Diazo-

[1]) Ber. 30, 312—319. — [2]) Ber. 28, 861. — [3]) Vorstehendes Referat. — [4]) Ber. 28, 861.

benzoësäurephenylsulfon (Schmelzp. 122 bis 123°) zeigen nichts Besonderes; eigenthümlich ist dagegen das Verhalten der isomeren Ortho-Verbindung. Diese ist im Gegensatz zum Para-Körper farblos, schmilzt bei 169 bis 170°, schwer löslich, gegen Säuren sehr beständig. Von Alkalien und Ammoniak wurde er leicht, anscheinend in seine Componenten, gespalten. Da Polymerie einer Molekulargewichtsbestimmung zufolge ausgeschlossen ist, wird eine Formel wie

$$C{<}^{OH}_{SO_2C_6H_5}$$
$$O$$
$$N_2$$

discutirt. *Mg.*

A. Hantzsch und R. Glogauer. Ueber Additionsproducte von Azo- und Diazokörpern mit Benzolsulfinsäure [1]). — Bekanntlich [2]) entstehen aus Diazoniumsalzen und Benzolsulfinsäure Diazosulfone, $R{-}N_2{-}SO_2C_6H_5$. Die gleichen Körper entstehen beim Eintragen von Benzolsulfinsäure in Lösungen der Diazocyanide. Umgekehrt beim Eintragen der Diazocyanide in Benzolsulfinsäure entstehen eigenthümliche Additionsproducte, denen die Formel $R{-}N_2{-}R_1 + C_6H_5SO_2H$ zukommt, wobei R_1 einen beliebigen mit der Azogruppe $-N{=}N-$ verbundenen Rest bedeutet. Dieses Verhalten scheint ein allgemeines Kennzeichen der Körper mit Azostructur zu sein. Wenigstens wurde es beobachtet bei den Diazocarbamiden, $R{-}N_2{-}CONH_2$, bei den Diazoimidoäthern, $R{-}N_2{-}C{<}^{NH}_{OC_2H_5}$, bei Imidocyaniden, $R{-}N_2{-}C{<}^{NH}_{C\equiv N}$, bei Diazosulfonen, $R{-}N_2{-}SO_2C_6H_5$, und schliefslich sogar beim Diazoamidobenzol und Azobenzol. Gegen Säuren sind sie mehr oder weniger beständig, gegen Alkalien, obgleich in verschiedenem Grade, unbeständig. Sie sind nicht als Salze, sondern als Hydrazokörper der Formel

$$\begin{array}{l} R{-}N{-}NHR \\ \quad\;| \\ \quad SO_2C_6H_4 \end{array}$$

aufzufassen. Sie entstehen in gleich glatter Weise aus Syn- und Antidiazokörpern, und liefern bei alkalischer Spaltung Antidiazoverbindungen, von denen manche auf diesem Wege am besten zugänglich sind. Mit dem Moment ihrer Entstehung wird das doppelt gebundene N-Atom, welches in isomeren Diazokörpern und Oximen „tetraëdrisch“ gebaut ist, plan, und damit unfähig,

[1]) Ber. 30, 2548–2559. — [2]) Vorstehendes Referat.

stereoisomere Körper zu erzeugen. Bei der Abspaltung von Benzolsulfinsäure entsteht daher nicht mehr ein Synkörper, sondern stets der einer begünstigten Configuration des Moleküls entsprechende Antikörper. Verfasser glaubt in dieser Reaction einen strengen chemischen Beweis für die Azonatur und gegen die Diazoniumnatur der isomeren labilen und stabilen Sulfonate und Cyanide gefunden zu haben, da Diazoniumsalze in dieser Reaction in Diazosulfone übergeführt werden. Dafs die o-Diazobenzoësäure nach Art der Azokörper und nicht der Diazoniumkörper reagirt, mufs durch deren vorherigen Uebergang aus Diazonium in Diazobenzoësäure erklärt werden:

CO — O — N=N (ring) ← CO — O — N ⋮ N (ring)

und dem von Hantzsch und Singer erhaltenen Additionsproduct ist demnach eine der Formeln

CO — O — N—N($SO_2C_6H_5$) (ring) oder CO — O — N—$SO_2C_6H_5$, NH (ring)

zuzuschreiben. Die p-Säure zeigt dagegen das zu erwartende Verhalten eines Diazoniumsalzes. Nicht fähig dieser Reaction sind die säureempfindlichen Azokörper als Diazotate, Diazosulfonate, Diazoäther, weil Benzolsulfinsäure als Säure auf sie einwirkt. Zur Darstellung dieser Körperclasse trägt man die alkoholische Lösung der Azokörper in eine ebensolche von überschüssiger Benzolsulfinsäure ein; sobald die Lösung entfärbt ist, fallen durch Wasser die Sulfonhydrazokörper aus. Das Benzolsulfinsäure-Azobenzol ist etwas schwieriger erhältlich, schmilzt bei 107°, bildet weifse Nadeln. Chlorbenzoldiazocyanid-Benzolsulfinsäure

Cl — C_6H_4 — N($SO_2C_6H_5$)—N$<^{H}_{CN}$

schmilzt bei 131°. Trägt man aber umgekehrt Benzolsulfinsäure in die Lösung des Cyanids ein, so entsteht selbst unter 0° unter Abspaltung von Blausäure das Chlorbenzolazophenylsulfon. Das Analogon der Bromreihe schmilzt bei 127°. 2-6-Dibromanilin liefert, als Syndiazocyanid mit Benzolsulfinsäure gekuppelt, das sehr beständige Hydrazophenylsulfon vom Schmelzp. 168°, das durch Alkali in eine Verbindung der Antireihe vom gleichen Schmelzpunkt übergeht. Das analoge Tribrombenzolhydrazophenylsulfon, Schmelzp. 162°, kann zur Darstellung des Tribromdiazobenzolanticyanids benutzt werden (Schmelzp. 147°). Erwähnt seien noch p-Brombenzoldiazocarbamid-Benzolsulfinsäure (Schmelzp. 151°), p-Chlorbenzoldiazoimidoäther-Benzolsulfinsäure (Schmelzp. 138°), Brombenzoldiazoimidocyanid-Benzolsulfinsäure (Schmelzp. 128°). Ortho-Diazobenzoësäure wurde noch mit anderen Sulfinsäuren combinirt, ohne dafs über die Natur der von Hantzsch und Singer beobachteten gelb gefärbten Alkalisalze Aufklärung erhalten wurde. *Mg.*

A. Hantzsch u. Martin Singer. Zur Kenntnifs des Benzoyldiazobenzols[1]). — Das schon von Emil Fischer durch Oxydation von Benzoylphenylhydrazin mit HgO dargestellte Benzoyldiazobenzol wurde von Hantzsch und Singer gleichfalls in den Kreis ihrer Untersuchungen gezogen, ohne dafs sich freilich für die Stereochemie der Diazoverbindungen bedeutsame Resultate ergaben. Gelegentlich eines Versuches, diesen Körper durch Behandeln mit HCl in einen Syn-Körper umzulagern, erhielten die Verfasser Benzoylorthochlorphenylhydrazin von der Formel:

$$C_6H_4 < \begin{matrix} Cl\,(1) \\ NH-NH-COC_6H_5\,(2) \end{matrix},$$

wahrscheinlich durch Umlagerung der primär gebildeten Verbindung:

$$C_6H_5-\underset{\displaystyle Cl}{N}-NH-COC_6H_5$$

Das hieraus isolirte o-Chlorphenylhydrazin zeigte den von Willgerodt angegebenen Schmelzp. 48°. *Mg.*

A. Hantzsch. Ueber das Verhalten isomerer Diazotate gegen Benzoylchlorid[2]). — Weiterhin beschreibt Hantzsch Versuche, durch welche nachgewiesen werden soll, dafs aus normalen und Isodiazotaten in gleicher Weise durch Benzoylchlorid in

[1]) Ber. 30, 319—320. — [2]) Daselbst, S. 621—626.

Gegenwart von wässerigem Alkali sogenannte nitrosirte Säureanilide entständen, sowie dafs die zu entgegengesetztem Resultat führenden Versuche Bamberger's falsch seien. Thatsächlich gelang es ihm, unter gewissen Bedingungen annähernd gleiche Ausbeuten von Nitrosobenzanilid aus beiden Isomeren zu erhalten. In dem Versuche, welcher den Bedingungen Bamberger's am nächsten kommt, erhielt er aus normalem Salz 8 Proc., aus Isosalz 4 Proc. der Theorie an Nitrosobenzanilid. Die merkwürdige Thatsache, dafs das Isosalz zum grofsen Theil während der Operation isomerisirt wird, bestätigt Hantzsch; er hält eine solche Umlagerung jedoch für leichter erklärlich bei Annahme von Stereoisomerie. Die Thatsache, dafs bei der Verseifung der nitrosirten Säureanilide normale Diazotate entstehen, will Hantzsch durch Annahme eines Zwischenproductes von der Formel:

$$\begin{array}{c} C_6H_5N{-}COC_6H_5 \\ | \\ RO{-}N{-}OR \end{array}$$

erklären, welches durch Abspaltung von C_6H_5COOR nur in das Salz:

$$\begin{array}{c} C_6H_5{-}N \\ \| \\ RO{-}N \end{array},$$

d. h. Syndiazobenzolkali, übergehen könne. *Mg.*

Eugen Bamberger. Einige vergleichende Versuche über normale und Isodiazotate[1]). — Eugen Bamberger bringt neues experimentelles Material zur Beurtheilung des Isomerieverhältnisses zwischen den isomeren Alkalisalzen des Diazobenzols. Den früher (Ber. **29**, 447) mitgetheilten Unterschieden fügt er noch folgende hinzu. Während die normalen Salze, wie schon bekannt, durch Benzoyliren in wässerig-alkalischer Lösung in acylirte Nitrosamine übergehen, erzeugt unter gleichen Verhältnissen das Isomere in fortdauernd alkalischer Lösung normales Diazotat. Diese auffallende Thatsache ist so zu erklären, dafs zunächst durch doppelte Umsetzung Diazoniumsalz entsteht: $C_6H_5N_2OR + C_6H_5COCl = C_6H_5N_2Cl + C_6H_5CO_2R$, und das gebildete Diazoniumchlorid sich mit Alkali in KCl und normales Diazotat umsetzt. Statt des Acylchlorids kann auch Acylanhydrid verwendet werden. Da sich aufserdem eine geringe locale Uebersäuerung nicht vermeiden läfst, entstehen zugleich auch geringe Mengen der nitrosirten Säureanilide, deren Menge jedoch unter den beobachteten Bedingungen nur gering war. Das schon früher

[1]) Ber. **30**, 211—221.

erwähnte verschiedenartige Verhalten der isomeren Diazotate gegen Na-Amalgam hat Bamberger durch seinen Schüler E. Rongger auf eine Reihe im Kern substituirter Diazotate übertragen lassen. Dieser stellte fest, dafs die Derivate des p-Cl-, p-Br-Anilins und der Sulfanilsäure in alkalischer Lösung unter gewissen Bedingungen sich völlig verschieden verhalten. Die beiden Isomeren werden unter gleichen Verhältnissen ungefähr gleich schnell von Na-Amalgam reducirt; während jedoch hierbei aus den Isosalzen in recht guter Ausbeute die entsprechenden Hydrazine entstanden, liefsen sich aus den normalen Salzen *basische Reductionsproducte* nur in geringer Menge isoliren. Die Resultate stellt Rongger in folgender Tabelle zusammen:

	Hydrazin	
	aus N-Salz	aus Iso-Salz
$C_6H_5N_2OR$	0 Proc.	72 bis 75 Proc.
$Cl—C_6H_4N_2OR$	0 bis 7 "	74 "
$BrC_6H_4N_2OR$	0 "	54 "
$R—SO_3C_6H_4N_2OR$ . . .	28 bis 31 "	63 bis 70 "

Mg.

Eugen Bamberger. Zur Kenntnifs acylirter Nitrosamine[1]. — Dafs Nitrosoacetanilid beim Verseifen normales Diazobenzolkali liefert[2], dafs es mit Phenolen und Aminen Azofarbstoffe[3] oder Diazoamidoverbindungen[4] liefert, sind nach Bamberger nicht die einzigen Beziehungen dieser interessanten Körperclasse zu den Diazoverbindungen. Es reagirt schon in der Kälte mit Benzol, Toluol, Thiophen unter N-Entwickelung und Bildung von Diphenyl, Phenyltolyl (Siedep. 258 bis 266°), Phenylthiophen (Schmelzp. 90 bis 90,5°). Letzteres ist als β-Phenylthiophen anzusprechen und der von Möhlau und Berger angegebene Schmelzp. 56 bis 57° wahrscheinlich zu berichtigen[5]. Interessant ist ferner, dafs durch Einwirkung von Na-Methylat nicht das Nitrosomethylanilin entsteht, sondern der isomere Diazobenzolester[6], der durch seinen penetranten Geruch und energische Kuppelungsreactionen sich bemerkbar macht. Durch Einwirkung von Sulfit entsteht je nach den Bedingungen das stabile benzoldiazosulfonsaure Salz, oder das bisher unbekannte phenylhydrazindisulfosaure Kali:

$$\begin{array}{l} C_6H_5—N——NH \\ \qquad\quad | \qquad\quad | \\ \qquad SO_3K \;\; SO_3K \end{array}.$$

Dasselbe ist farblos, viel leichter löslich als das längst bekannte monosulfonsaure Salz und reducirt nicht Fehling'sche Lösung. Auch

[1]) Ber. 30, 366—374. — [2]) Ber. 27, 915. — [3]) Daselbst, S. 657, 916, 3420. — [4]) Daselbst, S. 656, 703. — [5]) JB. f. 1893, S. 1048. — [6]) Ber. 18, 228.

Zu Seite 2681.

Name der Diazosäure. Schmelzpunkt. Eigenschaften	Salze

Nitrosomethylurethan soll nach Bamberger in ähnlicher Weise als Diazomethan reagiren, jedoch ist diese Angabe später von ihm selbst corrigirt worden. Die Frage nach der Constitution der acylirten Nitrosamine hängt eng mit der Frage nach der Constitution des Diazobenzols zusammen; so lange letztere noch nicht widerspruchslos beantwortet ist, will Verfasser sich aller Speculationen enthalten. *Mg.*

Eugen Bamberger. Zur Kenntnifs der Diazosäuren [Alphylnitramine][1]). — Eugen Bamberger theilt zunächst einige neue Beobachtungen über die Diazobenzolsäure mit. Durch salpetrige Säure wird sie nach der Gleichung: $C_6H_5N_2O_2H + HNO_2 = C_6H_5N_2NO_3 + H_2O$ in Diazobenzolnitrat verwandelt. Aehnlich verhalten sich die Homologen, erheblich langsamer vollzieht sich diese Reaction auch mit den am Sauerstoff alkylirten Estern der Diazobenzolsäuren, den sogenannten O-Estern. Na-Amalgam verwandelt Diazobenzolsäure, wie auch deren Isomere, die Nitrosophenylhydroxylamine:

$$\text{Alph N}<^{NO}_{OH},$$

in Isodiazotat: $C_6H_5N{=}N{-}OH$, während durch Reduction mit Zn und Essigsäure Diazoniumsalz entstehen soll, wie die Rothfärbung des mit α-Naphtylamin versetzten Gemisches anzeigt. Der O-Diazobenzolsäuremethylester wird beim zehnstündigen Kochen mit methylalkoholischem Kali zu Diazobenzolsäure verseift; dabei entstehen zugleich geringe Mengen der isomeren Diazotate. Der N-Ester, das Phenylmethylnitramin, spaltet sich dagegen, mit KOH gekocht, vorwiegend in Anilin, salpetrige Säure und Ameisensäure[2]). Letztere entsteht aus $C_6H_5N{=}CH_2$, welches neben NO_2H als primäres Spaltproduct anzusehen ist. Die nebenstehende Tabelle fafst das reiche, von Bamberger's Schülern herbeigetragene Material übersichtlich zusammen. *Mg.*

A. P. N. Franchimont. Beiträge zur Kenntnifs der aliphatischen Nitramine[3]). — Die eben erwähnte Angabe, dafs Diazobenzolsäure mit HNO_2 Diazonitrat liefert, veranlafst eine Mittheilung Franchimont's über eine ähnliche Reaction. Methylnitramin giebt mit salpetrigsaurem Natron in wässeriger Lösung Stickstoff, Methylalkohol, die beiden isomeren Dimethylnitramine und Salpetersäure. Lagert man NO_2H an Methylnitramin an, so kann der Körper $CH_3{-}N_2{-}OH$ neben HNO_3 entstehen. Ersteres,

[1]) Ber. 30, 1248—1263. — [2]) Franchimont, Rec. trav. chim. Pays-Bas 14, 244—249. — [3]) Rec. trav. chim. Pays-Bas 16, 226—228.

das Methyldiazohydroxyd, liefert durch Diazospaltung Methylalkohol, durch Anhydrisirung das methylirend wirkende Diazomethan (daher die beiden Dimethylnitramine). Dagegen hält es Franchimont für unwahrscheinlich, dafs durch Reduction der Diazobenzolsäure mit Zink und Essigsäure Diazobenzolsalze entstehen. Unter den von Bamberger beobachteten Bedingungen (Gegenwart von α-Naphtylamin) zeigen nämlich auch die fetten Nitramine Farbenerscheinungen, und zwar roth mit Naphtylamin und Phenylendiamin, gelb mit Anilin und grün mit Dimethylanilin. Die Ursachen dieser Färbungen sind noch nicht aufgeklärt. *Mg.*

Joh. Pinnow. Beiträge zur Unterscheidung aromatischer Nitramine und Nitrosamine [1]). — Es wurde versucht, die Liebermann'sche Reaction zur Unterscheidung aromatischer Nitramine und Nitrosamine in Anwendung zu bringen. Obgleich ein absolut sicheres Merkmal nicht gefunden werden konnte, so werden doch in vielen Fällen *reine* aromatische Nitramine von Nitrosaminen mittelst der Liebermann'schen Reaction dadurch zu unterscheiden sein, dafs die Färbung, sofern überhaupt eine solche erhalten wird, entweder in der Kälte oder in der Hitze von der rein königsblauen, mit Nitrosaminen sich ergebenden, abweicht. — Eine Anzahl neuer Verbindungen wurde dargestellt. Die Diazosäuren wurden nach E. Bamberger [2]) durch Oxydation der Diazokörper in alkalischer Lösung durch Ferricyankalium dargestellt. Die Methylester der nitrirten Säuren wurden aus den Natriumsalzen derselben durch fünfstündiges Erhitzen im Wasserbade mit Methyljodid im geschlossenen Gefäfs bereitet. — *p-Tolylmethylnitramin*, $(CH_3 . C_6H_4)(CH_3)N . NO_2$, aus Diazotoluolsäure, Natriummethylat und Methyljodid in methylalkoholischer Lösung, bildet hellgelbe, sehr leicht lösliche Prismen oder Nadeln aus heifsem Ligroin. Mit Salpetersäure in Eisessiglösung erfolgt Umlagerung des Körpers zu dem bei 83 bis 84° schmelzenden m-Nitromethyl-p-toluidin. — *m-Nitro-p-tolylmethylnitramin*, $C_8H_9N_3O_4$, bildet goldgelbe, derbe, leicht lösliche Krystalle aus Alkohol vom Schmelzp. 106 bis 107°. Durch verdünnte Säuren wird es selbst in der Wärme weder in Dinitromethyltoluidin umgelagert, noch spaltet sich die in der Seitenkette befindliche Nitrogruppe auch bei Zugabe von salzsaurem Anilin ab. — *o-Nitro-p-tolylnitramin*, $C_7H_7N_3O_4$, aus o-Nitrodiazotoluol nach Bamberger dargestellt, bildet aus Benzol—Ligroin leicht lösliche, hellbraune Krystalle vom Schmelzp. 91,5 bis 92,5°. — *o-Nitro-p-tolylmethylnitramin*,

[1]) Ber. 30, 833—843. — [2]) Ber. 27, 360, 366.

$C_8H_9N_3O_4$, aus o-Nitrodiazotoluolsäure, wie oben beschrieben, dargestellt, bildet aus Alkohol hellgelbe, leicht lösliche Prismen vom Schmelzp. 82 bis 83°. Der unter dieser Bezeichnung früher[1]) beschriebene Körper ist als Dinitromethyltoluidin (siehe unten) erkannt. — *p-Nitrophenylmethylnitramin*, $C_7H_7N_3O_4$, hellgelbe Nadeln aus Benzol, leicht löslich in heifsem Benzol und Alkohol, schwer löslich in Ligroin. — *Trinitrotolylmethylnitramin* entsteht bei kurzem Erwärmen von o-Nitro-p-tolylmethylnitrosamin (oder Nitromethyl- oder Nitrodimethyltoluidin) mit der zehnfachen Menge Salpetersäure vom spec. Gew. 1,52 auf dem Wasserbade, bildet hellgelbe, glänzende Nadeln vom Schmelzp. 156,5 bis 157° und ist leicht löslich in den heifsen, mäfsig bis schwer löslich in den kalten gewöhnlichen Solventien, in Aether und Ligroin. Dem Körper dürfte nachstehende Constitution zukommen:

CH_3 NO_2
N
NO_2 NO_2
H NO_2
CH_3

Er geht durch sechsstündiges Sieden mit dem gleichen Gewicht in Amylalkohol gelösten Phenols, dem etwas concentrirte Schwefelsäure zugesetzt ist[2]), in *Trinitromethyltoluidin*, $C_8H_8N_4O_6$, über; orangegelbe, wollige, leicht lösliche Nadeln aus Alkohol vom Schmelzp. 129,5 bis 130°. Dessen Nitrosoverbindung, *Trinitrotolylmethylnitrosamin*, $C_8H_7N_5O_7$, bildet hellgelbe, fast weifse, grofse, glänzende, leicht lösliche Blätter aus Alkohol, welche bei 108 bis 109° schmelzen, verdünnten Mineralsäuren gegenüber nicht beständig sind und die Liebermann'sche Reaction sehr schön zeigen. — Wird o-Nitro-p-tolylmethylnitrosamin mit schwächerer Salpetersäure (spec. Gew. 1,4) als oben in Eisessig und unter zeitweiliger Wasserkühlung nitrirt, so erhält man ein bei 103 bis 106° schmelzendes Gemisch zweier Dinitroverbindungen, aus welchen durch 14stündiges Erhitzen mit salzsaurem Anilin in alkoholischer Lösung unter Zusatz von etwas Salzsäure die Nitrosogruppe abgespalten werden kann. Die so gewonnenen Dinitromethyltoluidine lassen sich durch fractionirte Krystallisation trennen, indem der Rückstand des mit Chloroform behandelten Rohproductes aus Aceton umkrystallisirt wird. Aus der Chloro-

[1]) Ber. 28, 3041. — [2]) van Romburgh: JB. f. 1886, S. 824.

formlösung erhält man *γ-Dinitromethyltoluidin* vom Schmelzp. 158,5 bis 159° und der wahrscheinlichen Constitution:

$$CH_3\langle\rangle NHCH_3. \quad NO_2\ NO_2$$

Dieses bildet orangefarbene, längliche Blätter mit bläulichem Oberflächenschimmer, ist in heifsen Lösungsmitteln sehr leicht, mäfsig in kalten Solventien, Aether und Ligroin löslich und giebt ein *Dinitrotolylmethylnitrosamin*, welches aus Alkohol in feinen, hellgelben Nadeln vom Schmelzp. 128 bis 128,5° krystallisirt. Das aus Aceton krystallisirende *β-Dinitromethyltoluidin* bildet feine, feuerrothe Prismen von grünlichem Reflex, die bei 184,5 bis 185,5° schmelzen. Dieser Körper ist bereits von van Romburgh[1]) durch Oxydation von Dinitrodimethyltoluidin mit Chromsäure in Eisessig und vom Verfasser bei Einwirkung von salpetriger Säure auf o-Nitrodimethyltoluidin gewonnen und für Nitrotolylmethylnitrosamin gehalten worden (siehe oben). Das zugehörige *Dinitrotolylmethylnitrosamin* bildet feine, hellgelbe Nadeln aus Alkohol, die im Allgemeinen etwas schwerer löslich sind als das oben beschriebene Nitrosamin und bei 123 bis 124° schmelzen. Das von Gattermann[2]) aufgefundene Dinitromethyltoluidin vom Schmelzp. 129° bezeichnet Verfasser zur Unterscheidung mit *α*. *Hr.*

A. Hantzsch u. A. Borghaus. Ueber die Einwirkung von Kaliumsulfit auf die Nitrodiazoniumsalze[3]). — Derselbe constatirte mit Borghaus, dafs der Eintritt der Nitrogruppe in das Molekül des Benzoldiazosulfonats die Umwandlung des Syn-Salzes in das Isomere begünstigt, im Gegensatz zur Wirkung der Halogene und im Einklang mit der analogen Wirkung der Nitrogruppe bei den Alkalidiazotaten. Die Paraderivate sind schon von Bamberger und Kraus[4]) eingehend beschrieben worden; neu ist hier nur die p-Nitrodiazobenzolsulfonsäure:

$$\begin{array}{l} p\text{-}NO_2{-}C_6H_4{-}N \\ \qquad\qquad\quad \| \\ \qquad\qquad\quad N{-}SO_3H \end{array} + 4\,H_2O,$$

welche, aus dem bei 140 bis 141° explodirenden Silbersalz hergestellt, derbe, rubinrothe, leicht verwitternde und dabei sich zersetzende Prismen bildet. Das m-Nitro-Syn-diazobenzolsulfonat ist nicht analysirbar, das Isomere krystallisirt in gelben Nadeln. Bei Anwendung von mehr Kaliumsulfit entsteht das Salz:

---

[1]) JB. f. 1889, S. 915 f. — [2]) JB. f. 1885, S. 885. — [3]) Ber. 30, 89—92. — [4]) JB. f. 1896, S. 1895.

$$m\text{-}NO_2\text{—}C_6H_4\text{—}N\text{—}N\begin{matrix}\diagup H \\ \text{—}SO_3K \\ \diagdown SO_3K\end{matrix} + 2\,H_2O$$

(roth), welches beim Krystallisiren leicht in das Salz:

$$NO_2\text{—}C_6H_4NH\text{—}N\begin{matrix}\diagup H \\ \text{—}SO_3R\end{matrix} + H_2O$$

übergeht. Das hieraus isolirbare m-Nitrophenylhydrazin schmilzt bei 93°. Aufserdem werden die stabilen Salze des o-Nitrodiazobenzols und der Diazopikraminsäure beschrieben. Die Sulfonate der Diazonitrotoluole sind analog. *Mg.*

Carl Kjellin. Ueber Isomerieerscheinungen bei den Producten der Einwirkung von Diazoniumsalzen auf Acetessigester[1]). — Die Einwirkung von Diazoniumchloriden auf Cyanessigester führt, wie im Jahre 1893 berichtet wurde (Krückeberg, JB. f. 1893, S. 1935), ganz allgemein zu zwei isomeren Formen. Das gleiche ist, wie Kjellin zeigt, auch bei der Einwirkung von Diazosalzen auf Acetessigester der Fall. Schon die Angaben über den Schmelzpunkt des Benzolazoacetessigesters (59,5° nach Züblin, JB. f. 1878, S. 811, 75° nach Richter und Münzer, JB. f. 1884, S. 1051, 82 bis 83° nach Bamberger, JB. f. 1892, S. 1865) deuten auf das Vorhandensein von Isomeren hin; da hier der höher schmelzende Körper sich leicht in den niederschmelzenden umwandelt, so ist eine Trennung unmöglich. Je langsamer erhitzt wird, desto tiefer der Schmelzpunkt. In der o-Chlorreihe ist der Schmelzp. 80 bis 83°. Durch Ueberschmelzen und darauf folgendes langsames Abkühlen, auch durch Kochen mit Alkohol, entsteht eine Modification vom Schmelzp. 61 bis 63°, 59 bis 61°, welche in Ligroin viermal löslicher ist. Parachlorbenzolazoacetessigester schmilzt sonderbarer Weise ebenfalls bei 82 bis 83°, scheint also die tief schmelzende Modification zu sein, deren Isomeres hier fehlt. Symm-Tribrombenzolazoacetessigester schmilzt bei 121 bis 123°, die tief schmelzende Modification war nicht rein zu erhalten. Seine Isomerien waren bei den Producten aus m-Bromdiazoniumsalz und Acetessigester (65 bis 70°), ferner bei den o- und p-Nitroderivaten (85 bis 95° resp. 122 bis 123°) aufzufinden. Auch o-Chlorphenylazonitroäthan:

$$o\text{-}Cl\text{—}C_6H_4N_2\overset{\displaystyle CH_3}{\underset{\displaystyle NO_2}{CH}},$$

[1]) Ber. 30, 1965—1969.

wurde nur in einer bei 112° schmelzenden Form gewonnen. Unter den zahlreichen möglichen Isomerien befürwortet der Verfasser das Vorliegen von stereoisomeren Hydrazonen im Sinne folgender Formeln:

$$\begin{array}{ll} CH_3-CO-C-CO_2R & CH_3COC-CO_2R \\ \quad\quad\quad\quad\quad \| & \quad\quad\quad \| \\ ClC_6H_4NHN & N-NHC_6H_4Cl \end{array}$$

Mg.

Edgar Wedekind. Ueber das Verhalten aromatischer Diazochloride gegen Benzalamidoguanidin [1]. — Guanazylverbindungen entstehen nach Edgar Wedekind durch Einwirkung aromatischer Diazochloride auf Benzalamidoguanidin:

$$C_6H_5C{=}N-NH-C{<}^{NH}_{NH_2}.$$

Ihre Formel entspricht den Formazylverbindungen, z. B.:

$$C_6H_5-C{\Large<}\begin{array}{l}N-NH-C_6H_5 \\ N{=}N-C_6H_5\end{array},$$

jedoch zum Unterschiede von diesen bilden sie sich auch in saurer Lösung, ja Alkali wirkt sogar schädlich. Diese Reaction bietet somit ein Mittel, Diazoverbindungen aus ihren wässerigen Lösungen durch Versetzen mit einer alkoholischen Lösung von Benzalamidoguanidin auszufällen. Das Guanazylbenzol:

$$\begin{array}{l} C_6H_5C{=}N-NH-C{\Large<}\begin{array}{l}NH \\ NH_2\end{array}, \\ \quad\quad\quad\quad\quad \diagdown \\ \quad\quad\quad\quad\quad N{=}N-C_6H_5 \end{array}$$

bildet prächtig orangegelbe, flimmernde Prismen vom Schmelzp. 199°. Es löst sich in H_2SO_4 im ersten Augenblicke roth, dann violett, welche Farbe beim Erwärmen erst dunkel, zuweilen olivgrün, dann hellroth und schliefslich braun wird. Das m-II-Nitroguanazylbenzol:

$$\begin{array}{l} C_6H_5-C{=}N-NH-C{\Large<}\begin{array}{l}NH \\ NH_2\end{array}, \\ \quad\quad\quad\quad\quad \diagdown \\ \quad\quad\quad\quad\quad N{=}N-C_6H_4NO_2 \end{array}$$

isomer mit dem m-I-Nitroguanazylbenzol:

$$\begin{array}{l} m\text{-}NO_2C_6H_4-C{=}N-NH-C{\Large<}\begin{array}{l}NH \\ NH_2\end{array}, \\ \quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad \diagdown \\ \quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad N{=}N-C_6H_5 \end{array}$$

bildet rothorange gefärbte Nadeln vom Schmelzp. 206°, daneben entsteht ein stickstoffärmeres Product vom Schmelzp. 196°. Die Guanazylverbindungen besitzen nur noch schwach basische Eigen-

[1] Ber. 30, 444—449.

schaften und werden von starken Säuren nur etwas in Lösung gehalten, bilden jedoch keine Salze mit denselben. Das m-II-Aminoguanazylbenzol läfst sich aus dem entsprechenden Nitroderivat leicht durch Reduction mit $SnCl_2$ in der Kälte erhalten. Es läfst sich diazotiren und liefert mit Naphthionsäure Azofarbstoffe, welche Wolle und Seide direct tief roth anfärben. Der Schmelzpunkt der Base liegt bei 193°. Eine analoge Reduction nitrirter Formazylverbindungen scheiterte bisher an der leichteren Veränderlichkeit des den Formazylverbindungen zu Grunde liegenden Radicals. Das p-Nitrobenzalamidoguanidin, mennigrothe, in H_2SO_4 gelb lösliche Prismen vom Schmelzp. 206°, geht durch Diazobenzolchlorid in p-I-Nitroguanazylbenzol über:

$$p\text{-}NO_2\text{—}C_6H_4\text{—}\underset{\diagdown N=N-C_6H_5}{C}=N\text{—}NH\text{—}C\begin{matrix}\diagup NH \\ \diagdown NH_2\end{matrix},$$

ein braungelbes Pulver vom Schmelzp. 209°. Die hieraus erhaltene Amidobase entfärbt in salpetersaurer Lösung Permanganat und liefert ein in Aether lösliches Oxydationsproduct, das wohl die durch Zerstörung des amidirten Kerns entstandene Carbonsäure enthält. Ein di-p-m-I-II-Nitroguanazylbenzol wurde durch Einwirkung von m-Nitrodiazobenzolchlorid auf p-Nitrobenzalamidoguanidin erhalten. *Mg.*

J. J. Griffin. Ueber die Einwirkung von Aethyl- und Methylalkohol auf p-Diazo-m-toluolsulfosäure in Gegenwart von verschiedenen Verbindungen [1]). — Die zu den Versuchen verwendete *p-Diazo-m-toluolsulfosäure* wurde nach den Angaben von Metcalf [2]) dargestellt. Die Versuche ergaben, dafs bei der Zersetzung von p-Diazo-m-toluol-sulfosäure durch Alkohol in Gegenwart eines Ueberschusses an Natriummethylat, Natriumäthylat, Natriumcarbonat, Natriumhydroxyd oder Zinkstaub allein die Wasserstoffreaction stattfindet, indem die Diazogruppe durch Wasserstoff ersetzt wird. Erfolgt die Zersetzung der p-Diazo-m-toluolsulfosäure durch mit Ammoniakgas gesättigten Alkohol, so wird das *Ammoniumsalz der p-Toluidin-m-sulfosäure* gebildet. Es ist von wenig Einflufs auf die Reaction, ob Methyl- oder Aethylalkohol zur Zersetzung verwendet werden. Bei Gegenwart von Calciumcarbonat scheint endlich die p-Diazo-m-toluolsulfosäure durch Alkohol keine Zersetzung zu erleiden. Das bei den Versuchen gewonnene *m-Toluolsulfonamid*, $C_6H_4(CH_3)SO_2NH_2$, krystallisirt aus concentrirten Lösungen in glänzenden, hexagonalen

[1]) Amer. Chem. J. 19, 163—183. — [2]) JB. f. 1893, S. 1907.

Blättchen, aus verdünnten Lösungen in schönen, farnkrautähnlichen Gebilden. Aus alkoholischer Lösung krystallisirt es in grofsen, monoklinen Prismen. Es ist in kaltem Wasser wenig, in heifsem Wasser von 70° leicht, in Alkohol sehr leicht löslich. Durch Oxydation mit Kaliumbichromat und Schwefelsäure wird es in *m-Sulfaminbenzoësäure*, $C_6H_4(-SO_2NH_2, -COOH)$, übergeführt, welche kleine, bei 233° (uncorr.) schmelzende Blättchen bildet. Das *Baryumsalz*, $[C_6H_4(-SO_2NH_2, -COO)]_2Ba . 4^1/_2 H_2O$, bildet in Wasser leicht lösliche, wavellitähnliche Massen. Das *Silbersalz*, $C_6H_4(-SO_2NH_2, -COOAg)$, krystallisirt in langen, feinen, am Licht sich schwärzenden, in siedendem Wasser löslichen, in kaltem Wasser unlöslichen Nadeln. *Wt.*

W. B. Shober und H. E. Kiefer. Ueber die Einwirkung gewisser Alkohole auf die asymmetrische Metadiazoxylolsulfosäure [1]). — Zur Darstellung der *a-m-Diazoxylolsulfosäure* wurde a-m-Xylidinsulfosäure nach den Angaben von Jacobson und Ledderboge [2]) dargestellt und diese nach den Angaben von Sartig [3]) in salzsaurer Lösung mit Kaliumnitrit diazotirt. Die so gewonnene a-m-Diazoxylolsulfosäure wurde mit Methyl- und Aethylalkohol unter gewöhnlichem und unter 400 mm Druck erhitzt, nach beendeter Reaction der Alkohol abdestillirt, der Rückstand mit Wasser aufgenommen, mit Baryumcarbonat neutralisirt, das so gewonnene Baryumsalz in das Kaliumsalz umgewandelt und dieses in das Sulfonchlorid bezw. Sulfonamid übergeführt. Dabei wurden stets zwei Verbindungen erhalten, nämlich das bei 136° schmelzende *Xylolsulfonamid* und das bei 190° schmelzende *Methoxyxylolsulfonamid*, letzteres stets in vorwiegender Menge. Bei der Einwirkung von Propylalkohol auf die a-m-Diazoxylolsulfosäure entstand neben dem Xylolsulfonamid *Propoxyxylolsulfonamid* vom Schmelzp. 146°. Die *a-m-Methoxyxylolsulfosäure*, $C_6H_2(\underset{[1]}{-CH_3}, \underset{[3]}{-CH_3}, \underset{[4]}{-OCH_3}, \underset{[6]}{-SO_3H})$, krystallisirt aus Benzol in mikroskopischen Nadeln, zersetzt sich beim Erhitzen und ist in Wasser, Alkohol und Aether sehr leicht, in Benzol schwer löslich. Das *Kaliumsalz*, $C_6H_2(-CH_3, -CH_3, -OCH_3, -SO_3K) . {}^1/_2 H_2O$, bildet sehr feine, gelbe, in Wasser sehr leicht, in verdünntem Alkohol leicht, in gewöhnlichem Alkohol schwerer lösliche Nadeln. Das *Baryumsalz*, $[C_6H_2(-CH_3, -CH_3, OCH_3, -SO_3)]_2Ba . 4H_2O$, krystallisirt aus Wasser, worin es leicht löslich ist, in gelben, warzigen Massen schlecht ausgebildeter Nadeln, aus Alkohol von

[1]) Amer. Chem. J. 19, 381—393. — [2]) JB. f. 1883, S. 1278 f.; Ber. 16, 193. — [3]) JB. f. 1885, S. 1583; Ann. Chem. 230, 337.

80 Proc., worin es schwer löslich ist, in kleinen, glänzenden, gelben Tafeln. Das *Kupfersalz*, $[C_6H_2(-CH_3, -CH_3, -OCH_3, -SO_3)]_2Cu . 4H_2O$, bildet apfelgrüne, in Wasser leicht, in Alkohol weniger lösliche Nadeln. Auch das *Natriumsalz* und das *Zinksalz* sind in Wasser leicht, in Alkohol schwerer löslich. Das *a-m-Methoxyxylolsulfonamid*, $C_6H_2[-CH_3, -CH_3, -OCH_3, -SO_2NH_2]$, krystallisirt in sehr feinen, weifsen, bei 190° schmelzenden, in kaltem Wasser nicht, in heifsem Wasser schwer, in Alkohol leichter löslichen Nadeln. Die *a-Propoxyxylolsulfosäure*, $C_6H_2(-\underset{[1]}{CH_3}, -\underset{[3]}{CH_3}, -\underset{[4]}{OC_3H_7}, -\underset{[6]}{SO_3H})$, bildet, aus Wasser krystallisirt, grofse, anscheinend orthorhombische Täfelchen, aus Alkohol krystallisirt, feine Nadeln und ist in Wasser und Alkohol sehr leicht löslich. Das *Baryumsalz*, $[C_6H_2(-CH_3, -CH_3, -OC_3H_7, -SO_3)]_2Ba . 3H_2O$, wird in kleinen, glänzenden, schwach gelben, in Wasser und Alkohol mäfsig löslichen Nadeln erhalten. Das *Kaliumsalz*, $C_6H_2(-CH_3, -CH_3, -OC_3H_7, -SO_3K) . H_2O$, ist in Wasser und Alkohol leicht löslich und krystallisirt in kleinen, gelben Nadeln oder in quadratischen Täfelchen. Das *Zinksalz*, $[C_6H_2(-CH_3, -CH_3, -OC_3H_7, -SO_3)]_2Zn . 5H_2O$, bildet in Wasser sehr leicht, in Alkohol weniger lösliche, hellgelbe, feine, durchsichtige Blättchen oder Säulen. Das *a-Propoxyxylolsulfonamid*, $C_6H_2(-CH_3, -CH_3, -OC_3H_7, -SO_2NH_2)$, krystallisirt in feinen, bei 146° schmelzenden, in Wasser sehr schwer, in Alkohol leicht löslichen Nadeln. Bei der Oxydation des a-m-Methoxyxylolsulfonamids mit Kaliumpermanganat wurden zwei Verbindungen, eine bei 236 bis 238° und eine bei 270 bis 275° schmelzende, erhalten. Letztere enthält keinen Stickstoff, ihre Natur ist noch nicht aufgeklärt. Die bei 236 bis 238° schmelzende Verbindung erwies sich als *Methoxysulfamintoluylsäure*, $C_6H_2(-CH_3, -COOH, -OCH_3, SO_2NH_2) . H_2O$. Dieselbe bildet in Wasser und Aether schwer, in Alkohol leichter lösliche, feine, 1 Mol. Krystallwasser enthaltende Nadeln. Das *Baryumsalz*, $[C_6H_2(-CH_3, -OCH_3, -SO_2NH_2, -COO)]_2Ba . 7H_2O$, krystallisirt aus 50 proc. Alkohol in flachen, tafelförmigen Krystallen. Das *Calciumsalz*, $[C_6H_2(-CH_3, -OCH_3, -SO_2NH_2, -COO)]_2Ca . 7H_2O$, wird, aus 50 proc. Alkohol krystallisirt, ebenfalls in flachen, tafelförmigen Krystallen erhalten. Das *Kaliumsalz* und *Natriumsalz* sind in Wasser äufserst leicht löslich. *Wt.*

W. E. Chamberlain. Ueber die Einwirkung von Methylalkohol auf p-Diazotoluolnitrat und -sulfat unter verschiedenen Bedingungen [1]). — Verfasser suchte festzustellen, unter welchen

[1]) Amer. Chem. J. 19, 531—547.

Bedingungen bei der Einwirkung von Methylalkohol auf p-Diazotoluolnitrat und -sulfat bei verschiedener Temperatur und Druck die Diazogruppe durch die Methoxylgruppe oder durch Wasserstoff ersetzt und also p-Methoxytoluol bezw. Toluol gebildet wird, und welchen Einflufs die Gegenwart von Natriummethylat, Aetzkali, Pottasche, Zinkstaub oder Zinkoxyd auf den Verlauf der Reaction ausübt. Die Versuche ergaben, dafs bei der Einwirkung von Methylalkohol auf p-Diazotoluolnitrat in der Wärme unter gewöhnlichem Druck als Hauptproduct *p-Methoxytoluol* (p-Kresol-Methyläther), CH_3–C_6H_4–OCH_3, gebildet wird. Daneben fanden sich noch Spuren von Toluol und in geringer Menge war noch *Dinitro-p-kresol* vom Schmelzp. 80,5° gebildet, dessen Aethyläther den Schmelzp. 71° besitzt. Das hier gebildete Dinitro-p-kresol erwies sich als vollständig identisch mit dem von Staedel[1]) durch Einwirkung von Salpetersäure auf p-Kresol-Aethyläther gewonnenen Dinitro-p-kresol. Es entsteht auch beim Behandeln von p-Methoxytoluol (p-Kresol-Methyläther) mit durch Eisessig verdünnter Salpetersäure vom spec. Gew. 1,4. Bei der Einwirkung von verdünnter Salpetersäure auf das p-Methoxytoluol wird hiernach neben der Einführung der Nitrogruppe in die Verbindung gleichzeitig der Ester verseift. Beim Behandeln von p-Methoxytoluol mit concentrirter Salpetersäure unter Zusatz von concentrirter Schwefelsäure erhält man Dinitro-p-kresol-Methyläther vom Schmelzp. 122°. Die Zersetzung von p-Diazotoluolsulfat mit Methylalkohol in der Wärme unter gewöhnlichem Drucke verläuft fast ausschliefslich in der Weise, dafs p-Methoxytoluol gebildet wird. Toluol fand sich hier nur in ganz geringen Spuren. Die Reaction verläuft auch hier viel glatter als wie bei dem p-Diazotoluolnitrat. Die Zersetzung des p-Diazotoluolnitrats durch Methylalkohol in der Wärme unter vermindertem Drucke verläuft glatter wie bei gewöhnlicher Temperatur. Es wurde hier etwas mehr Toluol und der Hauptsache nach p-Methoxytoluol, daneben noch etwas Mononitro-p-kresol vom Schmelzp. 32°, aber kein Dinitro-p-kresol gebildet. Bei der Einwirkung von Methylalkohol auf p-Diazotoluolsulfat in der Wärme unter vermindertem Druck entstand wieder fast ausschliefslich p-Methoxytoluol neben äufserst geringen Spuren von Toluol. Das Gleiche ist der Fall, wenn die Reaction unter vermehrtem Drucke vor sich geht, während die Einwirkung von Methylalkohol auf das p-Diazotoluolnitrat in der Wärme und unter vermehrtem Drucke in der Weise verläuft, dafs keine Spur

[1]) JB. f. 1883, S. 883f.; Ann. Chem. **217**, 163.

von Toluol, in der Hauptsache p-Methoxytoluol und daneben etwas Mononitro-p-kresol vom Schmelzp. 32° entsteht. Bei der Zersetzung sowohl von p-Diazotoluolnitrat als auch von p-Diazotoluolsulfat durch Natriummethylat tritt ausschliefslich die Wasserstoffreaction auf, indem in beiden Fällen ausschliefslich Toluol gebildet wird. Das Gleiche ist der Fall, wenn die Einwirkung von Methylalkohol auf das p-Diazotoluolnitrat und -sulfat bei Gegenwart von Aetzkali und von Pottasche vorgenommen wird. Bei der Einwirkung von Methylalkohol auf p-Diazotoluolsulfat bei Gegenwart von Aetzkali in der Wärme wurden Toluol und p-Methoxytoluol in fast gleicher Menge erhalten, was darauf hindeuten würde, dafs Erwärmen die Einführung der Methoxylgruppe begünstigt. Bei der Einwirkung von Methylalkohol auf p-Diazotoluolsulfat in Gegenwart von Zinkstaub entstand nur Toluol, während, wenn an Stelle des Zinkstaubs Zinkoxyd verwendet wurde, ein Product erhalten wurde, das aus 2 Thln. Toluol und 1 Thl. p-Methoxytoluol bestand. Bei der Einwirkung endlich von Methylalkohol auf p-Diazotoluolnitrat bildete sich bei Gegenwart von Zinkstaub ausschliefslich Toluol und bei Gegenwart von Zinkoxyd ein Product, welches aus annähernd gleichen Theilen Toluol und p-Methoxytoluol bestand. *Wt.*

G. F. Weida. Ueber die Einwirkung von Methylalkohol auf die Salze der Nitrodiazobenzole und Diazobenzoësäuren [1]. — Verfasser untersuchte die Einwirkung von Methylalkohol auf die aus den drei Nitranilinen und den drei Aminobenzoësäuren gewonnenen Diazoverbindungen im Hinblick auf die von Remsen und Graham [2] studirte Zersetzung dieser Diazoverbindungen durch Aethylalkohol. Bei der Darstellung von o-Nitranilin nach dem von Remsen und Graham (l. c.) angegebenen Verfahren fand er, dafs man, ohne Verlust befürchten zu müssen, bei guter Kühlung eine Salpetersäure vom spec. Gew. 1,475 bis 1,478 verwenden kann. Das o-Nitranilin (10 g) wird dann in einer Lösung von 45 ccm verdünnter und 5 bis 8 ccm concentrirter Schwefelsäure mit gasförmiger salpetriger Säure diazotirt. Das so gewonnene *o-Nitrodiazobenzolsulfat* liefert bei der Zersetzung mit Methylalkohol als einziges Product *Nitrobenzol*. Bei der Zersetzung von *m*- und *p-Nitrodiazobenzolnitrat* mit Methylalkohol wurde ebenfalls in der Hauptsache *Nitrobenzol* neben etwas *Nitranisol* erhalten. Bei der Zersetzung von o-, m- und p-Diazobenzoësäure-Nitrat bezw. -Sulfat

[1] Amer. Chem. J. 19, 547—561. — [2] JB. f. 1889, S. 1105; Amer. Chem. J. 11, 319.

mit Methylalkohol entstanden die Methyläther der o-, m- und p-Methoxybenzoësäure. Der Procefs verläuft dabei wahrscheinlich in zwei Phasen, indem zuerst durch Zersetzung der Diazoverbindung durch den Alkohol die correspondirende Methoxysäure gebildet wird, welche sich dann mit dem Alkohol zu dem Estersalze verbindet. Bei der Zersetzung des p-Diazobenzoësäurenitrats wurde als Nebenproduct etwas freie Anissäure erhalten. Bei der Zersetzung des o-Diazobenzoësäuresulfats entstand neben dem o-Methoxybenzoësäure-Methyläther auch etwas Benzoësäure-Methyläther und bei der Zersetzung des o-Diazobenzoësäurenitrats noch etwas Nitrosalicylsäure durch molekulare Umlagerung unter Austritt von Stickstoff nach der Gleichung: $C_6H_4(-N_2NO_3, -COOH) = N_2 + C_6H_3(-NO_2, -OH, -COOH)$. *Wt.*

W. Bromwell. Ueber die Einwirkung von Methylalkohol auf o-Diazotoluolsulfat [1]. — Das vom Verfasser zuerst nach der Methode von Knoevenagel [2] dargestellte *o-Diazotoluolnitrat* erwies sich als so stark explosiv, dafs von seiner Untersuchung abgesehen werden mufste. Es wurde daher *o-Diazotoluolsulfat* gemäfs der Vorschrift von Remsen und Orndorff [3] dargestellt, und erwies sich dasselbe als verhältnifsmäfsig luftbeständig und als nicht explosiv. Bei der Einwirkung von Methylalkohol auf das o-Diazotoluolsulfat sowohl bei gewöhnlicher Temperatur, als auch bei der Siedetemperatur des Methylalkohols wurde als Product ausschliefslich das früher schon von Pinnette [4] aus Phenol, Aetzkali und Jodmethyl gewonnene *o-Methoxytoluol (o-Kresolmethyläther)*, $C_6H_4(-CH_3, -OCH_3)$, vom Siedep. 171,35° (corr.), erhalten. Dasselbe stellt ein farbloses, stark lichtbrechendes, bewegliches Oel von angenehm aromatischem Geruch dar, welches in Wasser fast unlöslich, dagegen in Alkohol und Aether leicht löslich ist. Durch Behandeln mit concentrirter Schwefelsäure in der Kälte wird es in *o-Methoxytoluolsulfosäure*, $C_6H_3(-CH_3, -OCH_3, -SO_3H)$, übergeführt, welche in schönen, sternförmigen Büscheln kurzer, bei 212° schmelzender Nadeln krystallisirt. Das *Baryumsalz*, $[C_6H_3(-CH_3, -OCH_3, -SO_3)]_2Ba.2(1)H_2O$, bildet durchsichtige Tafeln, die manchmal 2 und manchmal 1 Mol. Krystallwasser enthalten. Das *Calciumsalz*, $[C_6H_3(-CH_3, -OCH_3, -SO_3)]_2Ca.9H_2O$, wird in grofsen, farblosen, durchsichtigen, leicht verwitternden, in Wasser leicht, in Alkohol weniger löslichen Tafeln erhalten. Das *Magnesium-*

---

[1]) Amer. Chem. J. 19, 561—577. — [2]) JB. f. 1890, S. 1056; Ber. 23, 2994. — [3]) JB. f. 1887, S. 1062; Amer. Chem. J. 9, 394. — [4]) JB. f. 1887, S. 86; Ann. Chem. 243, 37.

salz, $[C_6H_3(-CH_3, -OCH_3, -SO_3)]_2Mg . 5^1/_2 H_2O$, krystallisirt in grofsen, gut ausgebildeten, farblosen, durchsichtigen, in Wasser leicht löslichen Prismen. Das *Zinksalz*, $[C_6H_3(-CH_3, -OCH_3, -SO_3)]_2Zn . 6^1/_2 H_2O$, stellt grofse, in Wasser leicht lösliche, farblose, durchsichtige, rechtwinklige Tafeln dar. Das *Kupfersalz*, $[C_6H_3(-CH_3, -OCH_3, -SO_3)]_2Cu . 6 H_2O$, bildet in Wasser leicht lösliche, kleine, durchsichtige, apfelgrüne Prismen. Das *Bleisalz*, $[C_6H_3(-CH_3, -OCH_3, -SO_2)]_2Pb . 6 H_2O$, krystallisirt aus Wasser in dünnen, perlmutterglänzenden Blättchen. Das *Natriumsalz*, $C_6H_3(-CH_3, -OCH_3, -SO_3Na) . 5^1/_2 H_2O$, stellt grofse, farblose, durchsichtige Nadeln dar. Das *Kaliumsalz*, $C_6H_3(-CH_3, -OCH_3, -SO_3K) . ^1/_2 H_2O$, bildet in Wasser äufserst leicht, in Alkohol schwerer lösliche, kleine, durchsichtige, rhombische Tafeln. Das durch Behandeln des Natriumsalzes mit Phosphorpentachlorid gewonnene *o-Methoxytoluolsulfonchlorid*, $C_6H_3(-CH_3, -OCH_3, -SO_2Cl)$, stellt eine weifse, krystallinische Masse dar und wird durch Behandeln mit Ammoniak in das schöne, feine, weifse, bei 137° schmelzende Nadeln bildende *o-Methoxytoluolsulfonamid*, $C_6H_3(-CH_3, OCH_3, SO_2NH_2)$, übergeführt. Dieses geht bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat in die *o-Methoxysulfaminbenzoësäure*, $C_6H_3(-COOH, -OCH_3, -SO_2NH_2)$, vom Schmelzp. 211° über, welche beim Schmelzen mit Aetzkali eine bei ungefähr 230° schmelzende Säure lieferte, die mit keiner der bisher bekannten Dihydroxybenzoësäuren identisch ist, und deren Constitution noch nicht aufgeklärt ist. Schliefslich wurde noch zum sicheren Nachweise, dafs das bei der Zersetzung von o-Diazotoluolsulfat vermittelst Methylalkohols entstehende o-Methoxytoluol die Constitution $C_6H_4(\underset{[1]}{-CH_3}, \underset{[2]}{-OCH_3})$ besitzt, das o-Methoxytoluol durch Oxydation mit Kaliumpermanganat in die o-Methoxybenzoësäure vom Schmelzp. 98° übergeführt. Die Versuche ergaben, dafs die Zersetzung des o-Diazotoluolsulfats durch Methylalkohol bei niedrigerer Temperatur erfolgt, als wie die analoge Zersetzung der p-Verbindung. Als ausschliefsliches Reactionsproduct entsteht dabei o-Methoxytoluol, welches beim Behandeln mit concentrirter Schwefelsäure in der Kälte nur eine einzige einbasische Sulfosäure, die o-Methoxytoluolsulfosäure, liefert. Bei der Oxydation von o-Methoxytoluol wird o-Methoxybenzoësäure erhalten. *Wt.*

E. Castellaneta[1]) berichtete über die *Einwirkung von Tetrazodiphenylchlorid auf Benzol.* Er erhielt das *Tetrazodiphenylchlorid*, $C_{12}H_8N_4Cl_2$, auf verschiedene Weise. Einmal wurde Benzidin

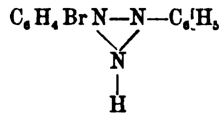
[1]) Ber. 30, 2799.

(50 g) in absolutem Alkohol (30 g) gelöst, in diese Lösung trockenes Salzsäuregas bis zur stark sauren Reaction eingeleitet, die auf + 5° abgekühlte Lösung dann mit Isoamylnitrit (65 g) behandelt und aus der filtrirten Lösung das Tetrazodiphenylchlorid mit Aether (100 g) ausgefällt. Oder es wurde fein gepulvertes salzsaures Benzidin (50 g) mit 10 proc. Salzsäure (100 g) gemischt, in diese auf + 5° abgekühlte Mischung salpetrige Säuregas bis zur Lösung eingeleitet und aus der Lösung das Tetrazodiphenylchlorid mit absolutem Alkohol ausgefällt. Das so gewonnene *Tetrazodiphenylchlorid* bildet kleine, weifse, in absolutem Alkohol und Aether unlösliche, in Wasser leicht lösliche Prismen, welche beim Erhitzen im Oelbade bei 106 bis 108° und auch direct durch den Schlag explodiren. Als Producte der Einwirkung von Tetrazodiphenylchlorid (70 g) auf Benzol (300 g) unter Zusatz von Aluminiumchlorid (10 g) wurden in glänzenden, bei 220 bis 220,5° schmelzenden Blättchen krystallisirendes *p-Chlor-p-phenyldiphenyl*, $ClC_6H_4C_6H_4C_6H_5$, und in Prismen vom Schmelzp. 148° krystallisirendes *p-Dichlordiphenyl*, $Cl{-}C_6H_4{-}C_6H_4{-}Cl$, nachgewiesen. Biphenyldiphenyl war in dem Einwirkungsproducte von Tetrazodiphenylchlorid auf Benzol nicht aufzufinden. *Wt.*

A. Hantzsch und F. Mollwo Perkin. Zur Kenntnifs der Diazoamidoverbindungen [1]. — Unter Bedingungen, welche nicht genau fixirt werden konnten, erhielten Hantzsch und Perkin aus p-Cl-, p-Br- und wahrscheinlich auch aus p-Joddiazoniumsalzen und Anilin neben den bekannten hochschmelzenden Diazoamidoverbindungen tiefer und unscharf schmelzende Verbindungen von gleicher Zusammensetzung und gleichem chemischem Verhalten. So erhielten sie zuweilen neben dem gewöhnlichen p-Bromdiazoamidobenzol (gelbe bis dunkelgelbe flache Nadeln vom Schmelzp. 104 bis 105°) Substanzen vom Schmelzp. 65 bis 85°, die gleiches Molekulargewicht, gröfsere Löslichkeit besitzen, oft undeutlich, zuweilen auch gut krystallisiren. Jede beträchtlichere Beimengung von den entsprechenden Amidoazokörpern ist ausgeschlossen. Von der Möglichkeit einer minimalen hartnäckigen Verunreinigung abgesehen, hält Verfasser Stereoisomerie für ausgeschlossen, weil die Formen des Br-Diazoamidobenzols zu einander in einem ganz anderen Verhältnifs stehen, als die von ihm als stereoisomer betrachteten Diazocyanide und -sulfonate. Gemenge von gewöhnlichem Diazoamidobenzol und bromirten Diazoamidobenzolen zeigen beim Zusammenkrystallisiren zwar ähnliche Erscheinungen; die so

[1]) Ber. 30, 1394—1412.

erhaltenen tief schmelzenden Verbindungen zeigen niemals genau die Zusammensetzung eines bromirten Diazoamidobenzols. Einen Fall von Structurisomerie im Sinne der Formel



hält Hantzsch wegen der Unwahrscheinlichkeit dieser von ihm R. Walther zugeschriebenen Formel für ausgeschlossen. Aufserdem liefse diese Möglichkeit auch bei symmetrischen Diazoamidokörpern Isomeriefälle vorhersehen. Verfasser schliefsen sich daher der letzten Möglichkeit an, dafs hier Isomerie im Sinne der Structurformeln $Br-C_6H_4N=N-NHC_6H_5$ und $C_6H_5-N=N-NH-C_6H_4Br$ vorliege, erkennen allerdings an, dafs hierzu weder die Erfolglosigkeit, die tiefer schmelzende Modification umzulegen, noch das in allen Stücken gleichartige Verhalten gegen chemische Einflüsse recht stimmen will. Diese „Tautomerie“ der Diazoamidokörper ist nach Hantzsch im Einklang mit ihrer Natur als Anilide der tautomeren Substanz Amidoazobenzolhydrat. Setzt man in dessen beiden Formeln

$$\begin{array}{c} C_6H_5N \\ \| \\ NOH \end{array} \quad \text{und} \quad C_6H_5NH-NO$$

(tautomere Form) an Stelle des Sauerstoffs den Rest $N-C_6H_5$, so resultiren die beiden von den Verfassern angenommenen Formeln. Im experimentellen Theil erwähnt Hantzsch das noch nicht beschriebene p-Joddiazoamidobenzol, welches meist als normale Modification vom Schmelzp. 118 bis 119° in prachtvollen, goldgelben Nadeln (aus Ligroin) erhalten wird. Das p-Dijoddiazoamidobenzol schmilzt bei 165 bis 166°. Chlorbromdiazoamidobenzol (Schmelzp. 138 bis 139°), Diazoamidobenzoltoluol (Schmelzp. 90 bis 91°) ist gleichfalls nur in einer Form aufgefunden. Für m-p-Dinitrodiazoamidobenzol wird als Schmelzp. 223 bis 224° angegeben. *Mg.*

R. Walther. Zur Kenntnifs isomerer Diazoamidoverbindungen[1]. — R. Walther verwahrt sich gegen die oben erwähnte Bemerkung von Hantzsch, welcher ihm die Aufstellung der Formel

$$\begin{array}{c} C_6H_5-N-N-C_6H_5 \\ \diagdown\,\diagup \\ N \\ H \end{array}$$

[1]) J. pr. Chem. 55, 548—552.

für Diazoamidobenzol zuschreibt. Die Formel des Verfassers [1]) geht von der pentavalenten salpetrigen Säure aus

$$N \begin{cases} \!\!/\!\!/ O \\ = O, \\ \diagdown H \end{cases}$$

und schreibt den Diazoamidoverbindungen die Formel

$$\begin{array}{c} R-N=N=N-R \\ H \end{array}$$

zu. Die Ergebnisse der Phenylisocyanatreaction, der einzige ernstliche Einwand gegen diese Formeln, scheinen dem Verfasser als Resultat eines rein additionellen Vorganges als Beweis nur mit Vorsicht angewendet werden zu dürfen. Die Ergebnisse dieser Reaction würden, streng genommen, die Structuridentität der beiden Br-Diazoamidobenzole beweisen. Von der Ansicht ausgehend, dafs zwei Diazoamidobenzole von den Formeln

$$C_6H_5N_2-NH-C_6H_5 \quad \text{und} \quad \begin{array}{c} C_6H_5-N=N=N-C_6H_5 \\ | \\ H \end{array}$$

existirten, konnte Verfasser thatsächlich aus Rohdiazoamidobenzol ein Isomeres vom Schmelzp. 79 bis 80° isoliren, welches in kaltem Petroläther leichter löslich ist. Durch Erhitzen scheint das Isomere sich zu bilden. Die Bedingungen zu seiner Bildung konnten noch nicht genau fixirt werden. *Mg.*

A. Hantzsch und H. Borghaus. Ueber Bisdiazoniumsalze [2]). — Dieselben beschreiben einige nach der Methode von Knoevenagel dargestellte feste Diazoniumsalze von m- und p-Phenylendiamin. Die Sulfate waren isolirbar und konnten sogar analysirt werden, während die Chloride sich durch Explosivität auszeichnen. Feste Diazoniumsalze des o-Phenylendiamins sind nicht darstellbar. *Mg.*

W. Lossen. Ueber Tetrazotsäuren, Oxy- und Dioxytetrazotsäuren [3]). — W. Lossen setzt seine Untersuchungen über Tetrazotsäuren und deren Oxyderivate fort [4]) und beschreibt zunächst Dioxytetrazotsäuren; Körper von der Formel z. B.:

$$C_6H_5.C \begin{cases} \!\!/\!\!/ N-NO \\ \diagdown N=NOH \end{cases},$$

Benzenyldioxytetrazotsäure, welche als Amidinsalze derjenigen Amidine erhalten werden, aus denen man sie durch salpetrige Säure erzeugt. Die freien Säuren geben (jedoch nicht alle) mit

---

[1]) J. pr. Chem. [2] 51, 531. — [2]) Ber. 30, 92—93. — [3]) Ann. Chem. 297, 322—385. — [4]) JB. f. 1891, S. 1096.

Eisenchlorid eine Rothfärbung, beruhend auf Bildung eines in Aether löslichen Eisensalzes. Sie zersetzen sich quantitativ beim Erhitzen in Stickstoff, Nitril und salpetrige Säure im Sinne der Gleichung:

$$C_6H_5C\begin{cases} N-NO \\ N=NOH \end{cases} = C_6H_5C\equiv N + N_2 + NO_2H,$$

ein Verhalten, welches schon beim Erhitzen der Salze mit schwachen Basen beginnt. Beim Erhitzen der Salze mit starken Basen geht die Zersetzung unter Freiwerden von $2N_2$ weiter und liefert z. B. benzoësaures Kali neben N_2. Eventuell können diese Reactionen zum Theil neben einander verlaufen. Bei kurz dauernder Einwirkung von Salzsäure und darauf folgendem Behandeln mit NH_3 geht z. B. Benzenyldioxytetrazotsäure in benzenyldioxytetrazotsaures Amidin über. Die Rückverwandlung der Tetrazotsäure in Amidin verläuft hierbei wahrscheinlich unter Mitwirkung einer unbeständigen Verbindung

$$C_6H_5C\begin{cases} NH \\ N=N-Cl \end{cases},$$

aus welcher durch NH_3 unter Austritt von N_2 das Amidin regenerirt wird. Die den Diazoverbindungen analoge Formulirung der Dioxytetrazotsäuren veranlafste Versuche, durch Kuppelung mit β-Naphtol, Resorcin und R-Salz Farbstoffe zu erzeugen, Versuche, welche unter verschiedenen Bedingungen negativ ausfielen. Die Benzenyldioxytetrazotsäure wurde von Max Groneberg[1]) untersucht. Ihr Benzenylamidinsalz krystallisirt aus 50 Thln. kochendem Alkohol in quadratischen Blättchen von schwach gelblicher Farbe, verpufft bei 178° (171° beim langsamen Erhitzen) und ist bei seiner Schwerlöslichkeit zur Abscheidung und Erkennung der Säure geeignet. Das leicht lösliche Ammonsalz wird am besten durch Umsetzen des Silbersalzes mit Chlorammonium erhalten, ist in Wasser leicht löslich, krystallisirt in langen, farblosen Prismen und verpufft bei 137°. Das benzenyldioxytetrazotsaure Hydrazin ist in kaltem Wasser schwer löslich, bildet gestreckte sechsseitige Tafeln und verpufft schon bei 60°. Beim Kochen mit Alkohol entsteht unter Stickstoffentwickelung eine in Nadeln krystallisirende, bei 108° verpuffende Substanz, welche constante Zusammensetzung zeigte und sich mit Wahrscheinlichkeit als ein Gemisch von benzenyldioxytetrazotsaurem Ammon und Hydrazin erwies. Neben anderen Producten konnte bei dieser Zersetzung

---

[1]) Dissert. Königsberg 1896.

auch Amidinsalz der Benzenyldioxytetrazotsäure isolirt werden. Das benzenyldioxytetrazotsaure Anilin verpufft bei 93° und zersetzt sich beim Kochen mit Wasser im Wesentlichen in Phenol, Stickstoff, Wasser und Benzonitril. Als Nebenproduct entsteht ein Körper, welchem vielleicht die Formel $C_{22}H_{17}N_3O$ zukommt (braunes, amorphes Pulver). Das p-Toluidinsalz (Verpuffungspunkt 105°) ist ganz dem Anilinsalz analog. Durch Zersetzung des Dimethylanilinsalzes wurde unter anderem eine dunkel gefärbte Base erhalten, welche vielleicht $C_{24}H_{32}N_4O(C_{24}H_{32}.NO.N_3)$ ist. Das bei 90° verpuffende nadelige Phenylhydrazinsalz ist leicht zersetzlich. Durch die Eisenchloridreaction lassen sich sehr geringe Mengen Benzenyldioxytetrazotsäure nachweisen. Der rothe Körper läfst sich nicht längere Zeit unverändert aufbewahren, und besafs einen wechselnden Eisengehalt. Vergeblich wurde versucht, Ester, Benzoyl-, Nitro- oder Br-Derivate der Benzenyldioxytetrazotsäure zu erhalten. Die freie Benzenyldioxytetrazotsäure ist sehr unbeständig, jedoch nicht so, als dafs sie sich nicht zum gröfseren Theil der wässerigen Lösung mit Aether entziehen liefse. Bei längerem Stehen zersetzt sich die Lösung unter Bildung von Benzonitril, Stickstoff und Salpetrigsäure. Im Wesentlichen gleich verläuft die Zersetzung bei Anwesenheit überschüssiger Mineralsäure, ja sogar von organischen Säuren. Aus den erfolgreichen Versuchen, die Benzenyldioxytetrazotsäure wieder in das Amidin zurück zu verwandeln, geht mit Sicherheit hervor, dafs es sich bei der successiven Einwirkung von HCl und NH_3 nicht um eine blofse Umkehrung der Bildungsgleichung der Benzenyldioxytetrazotsäure handelt, sondern dafs es sich um eine tiefgreifende Zersetzung des Moleküls und darauf folgende Neubildung des Amidins durch Einwirkung von NH_3 auf ein Zwischenproduct handelt, dessen Formel vielleicht

$$C_6H_5C\begin{matrix}\nearrow NH \\ \searrow N{=}N{-}Cl\end{matrix}$$

ist. Lossen hat schon früher die Benzenyldioxytetrazotsäure mit Na-Amalgam in Benzenyloxytetrazotsäure und Benzenyltetrazotsäure verwandelt. Die Reduction gelang auch durch Einwirkung von Zinkstaub auf die Lösung der freien Säure und führte zu der bei 175° schmelzenden Benzenyloxytetrazotsäure von der Formel $C_7H_6N_4O + H_2O$. *Mg.*

Franz Hefs, Karl Kirschnick und P. Schneider[1]) haben die p-Tolenyldioxytetrazotsäure einer genauen Untersuchung unter-

[1]) Ann. Chem. 297, 349—353; Dissert. Königsberg 1892, 1896.

zogen. Durch Einwirkung von HNO_3 auf das Gemenge von gelöstem HCl-p-Tolenylamidin und salpetrigsaurem Kali entsteht das p-tolenyldioxytetrazotsaure p-Tolenylamidin, welches aus Alkohol in dimorphen, bald rhombischen, bald rechtwinklig würfligen Prismen krystallisirt, erstere Modification verpufft bei 190°, letztere, die rectanguläre, bei 195 bis 198°. Das K-Salz, $C_8H_7N_4O_2K + H_2O$, entsteht durch Verreiben des Amidinsalzes mit alkoholischem Kali, löst sich in kaltem Wasser zu 2,4 Proc. und ist wegen seiner Explosivität nur mit Vorsicht zu behandeln. Die Lösung des K-Salzes wird durch überschüssiges NH_4Cl in farblosen Nadeln des Ammonsalzes gefällt. Das Pyridinsalz, Hydroxylamin- und Anilinsalz sind in Wasser und Alkohol leicht, in Aether unlösliche Niederschläge, welche bei mäfsigem Erhitzen verpuffen. Wie bei dem Benzenylderivat ist Eisenchlorid auch ein empfindliches Reagens auf die p-Tolenyldioxytetrazotsäure; die Bildung von Estern, sowie der freien Säure gelang bei der Zersetzlichkeit dieser Substanzen nicht. Ein interessantes Verhalten zeigt die Lösung des K-Salzes gegen Säuren. Es entsteht eine sehr zersetzliche Fällung, welche, da sie erst allmählich entsteht, mit der freien Säure nicht identisch sein kann. Sie zersetzt sich durch alkoholische Kalilauge in p-tolenyldioxytetrazotsaures Kali und p-Tolenylamidin, neben geringen Mengen Tolunitril, p-Toluylsäure und Stickstoff. Bei Einwirkung von Ammoniak entsteht vorübergehend eine rothe Farbe; Endproduct ist das Amidinsalz der p-Tolenyldioxytetrazotsäure. Diese rothe Verbindung läfst sich bei Vermeidung eines Ueberschusses von NH_3 isoliren, da sie in Ammoniak ungelöst bleibt; sie ist mit dem p-tolenyldioxytetrazotsauren p-Tolenylamidin isomer und erhielt den Namen *Rubamidid.* Diese Verbindung bildet sich in einer Menge von 40 bis 50 Proc., auf wirklich zersetztes K-Salz berechnet; sie hat wahrscheinlich die einfache Formel, explodirt heftig bei 60 bis 65° (das isomere Amidinsalz bei 190°) und ist anscheinend amorph; anscheinend momentan ohne Zersetzung in Alkohol löslich, verändert sich die Substanz schnell in Lösung, auch in Berührung mit Aether oder Wasser tritt auch in der Kälte langsam Zersetzung ein. Beim Erwärmen mit Wasser auf 60 bis 70° zerfällt es so gut wie quantitativ in Tolunitril, N_2 und H_2O. Auch beim Liegen an der Luft erfolgt die gleiche Zersetzung. Das Rubamidid besitzt, wie das tolenyltetrazotsaure Tolenylamidin, die empirische Formel eines m-Nitrosotolenylamidins. Beide können unter ähnlichen Umständen aus dem Kalisalze durch Behandeln mit Säuren und Ammon erhalten werden, und zwar liefert die Säurefällung

Rubamidid, wenn sie aus der Flüssigkeit isolirt wurde, Amidinsalz dagegen unter vorübergehender Rothfärbung, wenn sie in der Flüssigkeit mit NH_3 behandelt wurde. Unter bestimmten Umständen scheinen die isomeren Verbindungen also in einander übergehen zu können. Die Eigenschaften und Umsetzungen des Rubamidids lassen sich mit der Formel

$$CH_3{-}C_6H_4{-}C\begin{matrix}\nearrow N{-}NO\\ \searrow NH_2\end{matrix}$$

eines Nitrosoamidins ganz gut vereinigen. Die Bildung von Tetrazotsäuren, sowie die Rückbildung von Amidinen aus diesen verlaufen möglicher Weise im Sinne der umkehrbaren Gleichung:

$$2\,C_7H_7C\begin{matrix}\nearrow N{-}NO\\ \searrow NH_2\end{matrix} \rightleftarrows C_7H_7\begin{matrix}\nearrow N{-}NO\\ \searrow N{=}NOH\end{matrix} + C_7H_7{-}C\begin{matrix}\nearrow NH\\ \searrow NH_2\end{matrix}$$

Rubamidid p-tolenyltetrazotsaures p-Tolenylamidin. *Mg.*

Franz Bogdahn[1]) stellte aus Mandelsäurenitril durch Einleiten von Salzsäure in die Lösung des Nitrils und Alkohols in Aether den salzsauren Imidoäther dar und verwandelte diesen durch Eintragen in Alkohol-Ammoniak in das salzsaure Phenylglycolenylamidin,

$$C_6H_5{-}C\overset{H}{\underset{OH}{}}{-}C\begin{matrix}\nearrow NH\\ \searrow NH_2\end{matrix}.HCl,$$

welches auf dem gleichen Wege, wenn auch nicht so bequem, schon von C. Beyer dargestellt war[2]). Durch Einwirkung von 4 Mol. KNO_2 und 1 Mol. HNO_3 auf die 30° warme Lösung von 1 Mol. Amidinsalz in 10 Thln. Wasser wird das phenylglycolenyldioxytetrazotsaure Phenylglycolenylamidin als krystallinisches, in Wasser und Aether unlösliches, in Alkohol lösliches Krystallpulver erhalten, das durch Ausziehen mit Wasser von beigemengtem salpetersaurem Amidin befreit wurde (Schmelzpunkt des letzteren 154°). Das K-Salz (explosiv), Ba-, Ag-, $C_6H_5NH_2$-Salz sind wasserfrei. Durch Einwirkung von Jodäthyl auf das Silbersalz wurde kein Ester, sondern ein Körper von der Formel $C_{10}H_{10}O_3$, vielleicht Phenylglyoxylsäureester, $C_6H_5COCO_2C_2H_5$, erhalten. Beim Kochen mit Wasser liefert das K-Salz quantitativ mandelsaures Kali und Stickstoff. Die freie Säure läfst sich nicht isoliren; aus dem K-Salz mit 1 Aeq. Säure frei gemacht, zerfällt sie nach der Formel $3\,C_8H_8N_4O_3 = 3\,C_8H_7NO + 3\,N_2 + HNO_3 + H_2O$. Nebenbei bildet sich Mandelsäureamid, Schmelzp. 131°. Durch Oxydation einer Lösung von 20 g K-Salz in 300 g H_2O mit 12 g $KMnO_4$

[1]) Ann. Chem. **297**, 371—380; Bogdahn, Dissert. Königsberg 1892. — [2]) JB. f. 1885, S. 1485.

in 200 H_2O bei ca. 50° bildet sich phenylglyoxenyldioxytetrazotsaures Kali,

$$C_6H_5-CO-C\begin{matrix} \nearrow N-NO \\ \searrow N=NOK \end{matrix},$$

dessen Zusammensetzung durch Analyse des Silbersalzes bestätigt wurde. Beim Erwärmen zersetzt es sich in Benzoësäure, Stickoxyd, Stickstoff und Blausäure, indem das primäre Benzoylameisensäurenitril in Benzoësäure und Blausäure zerfällt. Die β-Naphtenyldioxytetrazotsäure stellte Gustav Grabowski aus dem von Lohmann beschriebenen β-Naphthenylamidin [1]), Schmelzp. 145°, her. Es bildet ein Nitrit vom Schmelzp. 122°, dieses liefert unter dem Einflufs starker Mineralsäuren β-naphthenyldioxytetrazotsaures β-Naphthenylamidin. Es verpufft bei 180° und zeigt die Liebermann'sche Reaction der Nitrosokörper. Das K- und Ag-Salz sind sehr explosiv. Auffallender Weise gelang es bis jetzt nicht, aus dem salzsauren Anisenylamidin von Tafel und Enoch [2]), aus dem Succinamidin und Isophtalamidin Dioxytetrazotsäuren zu erhalten. *Mg.*

W. Lossen. Ueber Tetrazotsäuren, Oxy- und Dioxytetrazotsäuren [3]). — Die Oxytetrazotsäuren entstehen nach Lossen durch Reduction der Dioxytetrazotsäuren; Tetrazotsäuren entstehen hierbei nur in untergeordneter Menge. Bei denjenigen Oxytetrazotsäuren, welche den Rest CN_4OH in directer Verbindung mit dem Benzolkern enthalten, wurde die Gegenwart eines Moleküls Krystallwasser festgestellt, welches für die Beständigkeit der Säuren wesentlich ist, während die den Rest CN_4OH in der Seitenkette enthaltenden Säuren wasserfrei krystallisiren und trotzdem ganz beständige Körper sind. Die Oxytetrazotsäuren lassen sich nicht direct nitriren, wohl aber manche ihrer Ester. Diese Ester liefern bei der Spaltung mit Säuren keine Aminbase, dieses kann aber deshalb für den Platz des Alkyls nicht beweisend sein, weil auch manche Tetrazotsäureester, welche das Alkyl nur an Stickstoff gebunden enthalten können, bei der Spaltung nicht glatt die Aminbase liefern. Tetrazotsäuren lassen sich nicht durch Reduction der Oxytetrazotsäure erhalten. Friedrich Fuchs [4]) bestätigte die schon früher von Lossen [5]) gemachte Angabe, dafs die Benzenyldioxytetrazotsäure bei Behandlung mit überschüssigem Na-Amalgam in concentrirter heifser Lösung unter Verlust der Hälfte ihres Sauerstoffs in Oxytetrazotsäure übergeht. Diese bildet

[1]) JB. f. 1878, S. 340. — [2]) JB. f. 1890, S. 1758. — [3]) Ann. Chem. 298, 54—107. — [4]) Ann. Chem. 298, 55—67; Dissert. Königsberg 1892. — [5]) JB. f. 1891, S. 1096.

$1\frac{1}{2}$ cm lange, farblose oder röthlichgelbe Krystalle vom Schmelzp. 170°. (Aus Alkohol-Aether unter Druck; welche rhombisch hemiëdrische Formen zeigen. Dr. Hecht.) Sie besitzt 1 Mol. Krystallwasser, welches unter anderem durch Krystallisiren aus Eisessig entfernt werden kann. Die Angabe von Lossen, dafs die Säure auch unter Umständen aus anderen Lösungsmitteln wasserfrei krystallisirt erhalten werden könne, scheint irrig zu sein[1]). Gegen Alkali und Reductionsmittel ist die Säure auffallend beständig, auch gegen Säuren; concentrirte HCl bei 160° erzeugt dagegen Benzonitril und Benzoësäure, concentrirte Schwefelsäure bei 150° (nicht wie früher angegeben 250°) m-Sulfobenzoësäure. Reine Salpetersäure (spec. Gew. 1,53) bildet m-Nitrobenzoësäure. Von Salzen der Benzenyloxytetrazotsäure werden neu beschrieben das Ca-Salz, $[C_7H_5N_4O]_2Ca + 3H_2O$, ferner $C_7H_5N_4ONa + H_2O$, $[C_7H_5N_4O]_2Co + 2H_2O$, $[C_7H_5N_4O]_2Cu + 3H_2O$. Durch Einwirkung von Jodäthyl auf das Ag-Salz entsteht ein flüssiger Ester, welcher sich bei 160° mit HCl in Benzoësäure, Benzonitril, Chloräthyl und Salmiak zersetzt. Aethylamin war nicht nachweisbar. Der ganz analoge Methylester schmilzt bei 40° und explodirte beim Versuche, ihn zu destilliren. Nebenbei entsteht ein stickstoffhaltiges Nebenproduct vom Schmelzp. 145°. Durch Nitriren in der Kälte mit HNO_3 vom spec. Gew. 1,53 entsteht ein Mononitromethylester vom Schmelzp. 118°, dieser geht mit der theoretischen Menge $ZnCl_2$ in den Amidomethylester über. Schmelzp. 110°. Die homologe Tolenyloxytetrazotsäure untersuchte Paul Schneider[2]). Sie wird in analoger Weise erhalten, und bildet rein geruchlose, feine, farblose Krystallnadeln oder glänzende Prismen, welche bei 172° unter Zersetzung schmelzen und ein Krystallwasser enthalten. Die krystallwasserfreie Säure ist ganz unbeständig. Beim Erhitzen verpufft sie möglicher Weise nach der Gleichung: $2(C_8H_8N_4O + H_2O) = 2C_7H_7CN + 2N_2 + N_2O + H_2O$. Salzsäure und Schwefelsäure sowie auch Salpetersäure zersetzen sie beim mehr oder weniger starken Erwärmen, jedoch nicht in besonders charakteristischer Weise, indem p-Toluylsäure entsteht. Ebenso wirkt alkoholisches NH_3 bei 160°. Einmal wurde durch Zersetzung bei Darstellung der Oxytetrazotsäure eine Säure $C_8H_9N_3O + H_2O$ (Schmelzp. 154°) erhalten, deren Ca-Salz $(C_8H_8N_3O)_2Ca + 3H_2O$, deren Ag-Salz $C_8H_8N_3OAg + 2H_2O$ analysirt wurden. Ihre Natur wurde nicht aufgeklärt. Schneider

[1]) JB. f. 1891, S. 1096. — [2]) Ann. Chem. 298, 67—78; Dissert. Königsberg 1892.

stellte folgende Salze dar: $C_8H_7N_4OK$, das Na-Salz $C_8H_7N_4ONa + 1^1/_2 H_2O$, $(C_8H_7N_4O)_2Ba + 3H_2O$, $(C_8H_7N_4O)_2Ca + 3H_2O$, $(C_8H_7N_4O)_2Co + 2H_2O$ (kleine rothe Krystalle), $C_8H_7N_4OAg$ (weifser Niederschlag). Der Aethylester (aus Silbersalz) war ölig, der Methylester schmilzt bei 140° und bildet lange, farblose Nadeln. Das phenäthenyldioxytetrazotsaure Phenäthenylamidin[1]) wurde von Ernst Kammer[2]) zur Darstellung von Phenäthenyloxytetrazotsäure benutzt. Es empfiehlt sich, bei der Reduction die Erwärmung zu verwenden. Die Oxytetrazotsäure schmilzt bei 135° und verpufft bei höherem Erhitzen, besitzt kein Krystallwasser, ist jedoch trotzdem recht beständig. Alkali bei 250° erzeugt Phenylessigsäure. Concentrirte H_2SO_4 bildet Sulfophenylessigsäure. Permanganat ruft weitgehende Oxydation hervor. Die dargestellten Salze besitzen zum Theil die Schmelzpunkte [$C_8H_7N_4OAg$, Schmelzp. 73°; $(C_8H_7N_4O)_2Cu + 3H_2O$, Schmelzp. 130°; $C_8H_8N_4O.NH_3$, Schmelzp. 145°; $C_8H_8N_4O.C_6H_5.NH_2$, Schmelzp. 142°; $C_8H_8N_4O.C_6H_5.NHNH_2$, Schmelzp. 157,5°]. Der Methylester ist ein explosives Oel, und liefert beim Nitriren ein Gemenge einer Mono- und Dinitroverbindung. Die Phenylglycolenyloxytetrazotsäure, von Franz Bogdahn, schmilzt bei 141 oder 143°, enthält kein Krystallwasser, ist aber trotzdem ziemlich beständig. Das Silbersalz und das Barytsalz waren wasserfrei. Bei der Untersuchung der Tetrazotsäuren ergab sich als allgemeines Resultat die Unmöglichkeit, dieselben durch glatte Reduction der Dioxytetrazotsäuren herzustellen. Es entstehen hierbei meist überwiegend die einer weiteren Reduction nicht mehr zugänglichen Oxytetrazotsäuren. Eine bessere Bildungsweise aus Hydrazidinen beobachtete Pinner[3]). Die Tetrazotsäuren sind den Oxytetrazotsäuren, wie diese den Dioxytetrazotsäuren, an Beständigkeit überlegen, sie lassen sich nitriren, amidiren, wohl auch bromiren. Ester entstehen bemerkenswerther Weise aufser durch Alkylirung der Salze auch direct durch Einwirkung von HCl auf die alkoholische Lösung der Säuren, beim Erhitzen mit HCl tritt umgekehrt die Verseifung ein. Aus dem durch Reduction von Benzenyldioxytetrazotsäure erhaltenen Gemisch konnte Franz Statius[4]) die Benzenyltetrazotsäure in einfacher Weise nur durch Erhitzen des Gemisches auf 140 bis 150° gewinnen, wobei die Monooxytetrazotsäure zerstört wird. Die rückständige Tetrazotsäure schmilzt gereinigt bei 213°. Besser erhält man sie nach Pinner durch Ein-

[1]) Ann. Chem. 184, 327; 263, 95; JB. f. 1891, S. 1100. — [2]) Dissert. Königsberg 1893. — [3]) Ber. 27, 994. — [4]) Ann. Chem. 298, 91—105; Dissert. Königsberg 1896.

wirkung von HNO_2 auf Benzenylhydrazidin, wobei zweckmäfsig mit Eis gekühlt wird. Den schon von Lossen beschriebenen Salzen werden folgende hinzugefügt: $C_7H_5N_4Na + 3H_2O$, $(C_7H_5N_4)_2Ca + 4H_2O$, $(C_7H_5N_4)_2Cu$ bei 100°, $C_7H_6N_4.NH_3$. Der Methylester $C_7H_5N_4.CH_3$ schmilzt bei 40° und bildet lange, prismatische Krystalle. Bei seiner Zersetzung mit HCl wurde unglatt Methylaminchlorhydrat erhalten. Beim langsamen Erhitzen der Benzenyltetrazotsäure wenig über ihren Schmelzpunkt bildet sich das von Pinner (Ber. 27, 997) beschriebene Diphenyltriazol, farblose Prismen vom Schmelzp. 188°, daneben die in Benzol leichter löslichen Prismen des Diphenyltetrazins von blaurother Farbe und Schmelzp. 192°. Unter Zugrundelegung der Pinner'schen Formeln verläuft die Reaction nach dem Schema:

$$\left.\begin{array}{l} C_6H_5-C(=N-N=)-NH-N \\ C_6H_5-C(=N-N=)-NH-N \end{array}\right\} \begin{array}{l} \xrightarrow{+O} C_6H_5-C{<}\genfrac{}{}{0pt}{}{N-N}{N=N}{>}C-C_6H_5 + N_2 + H_2O \\ \longrightarrow C_6H_5-C{<}\genfrac{}{}{0pt}{}{N}{NH-N}{>}C-C_6H_5 + 5N + H. \end{array}$$

Die heftige Zersetzung, durch Erhitzen in kleinen Mengen von 0,5 bis 1 g ausgeführt, lieferte eine glasige, grüne, amorphe Masse, deren Natur nicht aufgeklärt werden konnte. Um die Bromirung der Tetrazotsäure herbeizuführen, erhitzt man 2,92 g Säure mit 3,2 g Brom und 10 g H_2O 16 Stunden auf 160°. Die aus der Sodalösung gefällte, aus heifsem, verdünntem Alkohol krystallisirte Säure schmilzt bei 265° und besitzt die Zusammensetzung $C_7H_5BrN_4$. Der Platz des Bromatoms konnte nicht bestimmt werden, da es nicht gelang, durch Zersetzung mit Salzsäure bei hoher Temperatur ein gebromtes Anilin zu erhalten. 1,5 ccm Tetrazotsäure in 10 ccm Salpetersäure, spec. Gew. 1,5, und 15 ccm concentrirte H_2SO_4 eingetragen, lieferte nach 14 tägigem Stehen bei 145° schmelzende Mononitrotetrazotsäure, deren Baryumsalz die Formel $[C_7H_4(NO_2)N_4]_2Ba + 3H_2O$ besitzt. Das Silbersalz krystallisirt wasserfrei. Die p-Tolenyltetrazotsäure entstand bei der Reduction der zugehörigen Dioxysäure durch Carl Kirschnick[1]). Sie wurde nur unvollständig untersucht. Der Schmelzpunkt liegt bei 248°. Pinner[2]) fand 234°. Die Anisenyltetrazotsäure stellte James Colman[3]) nach der von Pinner gefundenen Methode zur Dar-

[1]) Dissert. Königsberg 1896. — [2]) Ber. 27, 3278. — [3]) Ann. Chem. 298, 107—116.

stellung von Benzenyltetrazotsäure durch Einwirkung von salpetriger Säure auf Anisenylhydrazidin dar, da sie vom Anisenylamidin aus nicht zu erhalten war. Sie schmilzt bei 228°, ist in Alkohol leicht, selbst in heifsem Wasser nur schwer, in kaltem Wasser und Aether unlöslich. Es wurden Kalium-, Ammon- und Baryumsalz dargestellt und wasserfrei gefunden. Der Methylester, aus Säure, Kaliummethylat und Jodmethyl erhalten, schmilzt bei 93°, der Aethylester bei 62°. Letzterer scheint auch durch Esterificirung der Säure mit Salzsäure gut in alkoholischer Lösung gewonnen werden zu können (Schmelzp. 63 bis 65°). Beim Erhitzen verwandelt sich die Säure in das dem Diphenyltriazol entsprechende Derivat $C_{16}H_{15}N_3O_2 + H_2O$ vom Schmelzp. 183°. Beim Behandeln mit heifser Salpetersäure (spec. Gew. 1,4), 1½ Minuten lang, bildet sich Nitranisenyltetrazotsäure, $C_9H_7(NO_2)N_4O + H_2O$, vom Schmelzp. 203°, deren Ba-Salz $3H_2O$ enthält. Bei längerer Einwirkung der Salpetersäure entsteht Nitranissäure vom Schmelzp. 188°[1]. Die Amidoanisenyltetrazotsäure mit Zinnchlorür, HCl, in üblicher Weise aus der Nitrosäure erhalten, hat die Formel $C_8H_7(NH_2)N_4O + H_2O$, schmilzt bei 223°, bildet ein in Nadeln krystallisirendes Chlorhydrat von der Formel $C_8H_7(NH_2)N_4O.HCl.H_2O$ und ein K-Salz $C_8H_6(NH_2)N_4OK.H_2O$. Vielleicht ist das in obigen Formeln als Krystallwasser geschriebene H_2O als Constitutionswasser zu deuten. Die Versuche bedürfen daher noch einer Wiederholung und Ergänzung. *Mg.*

Adolf Claus und R. Wallbaum. Ueber die Diazotirung höher substituirter Aniline und über die ihnen entsprechenden Benzonitrile[2]. — Gewisse höher substituirte Aniline sind sehr schwierig in Diazoverbindungen überzuführen. Selbst in diesen Fällen konnten jedoch Claus und Wallbaum die Diazotirung durch Anwendung von reiner H_2SO_4 bewirken, indem sie in den hartnäckigsten Fällen das Nitrit in Pulverform einrührten. Ein gut wirkendes Rührwerk ist dabei wesentlich. Zuweilen kommt man auch mit concentrirter Salzsäure aus, in diesem Falle braucht die Diazolösung nur weniger als im ersten Falle mit Wasser verdünnt zu werden; etwa unverändertes Amin fällt hierbei aus. Die so hergestellten Diazolösungen sollen im Allgemeinen wenig beständig sein. Wenn man m-Br-Anilin in zehn Theilen Eisessig mit 3 Mol. Brom in Eisessig behandelt, so fällt beim Eingiefsen der klaren Lösung in Wasser 2-3-4-6-Tetrabromanilin in guter Ausbeute aus. Lange Nadeln vom Schmelzp. 115°. Das nach der

[1] Salkowski, Ann. Chem. 163, 6. — [2] J. pr. Chem. 56, 48—70.

Sandmeyer'schen Reaction hergestellte Tetrabrombenzonitril schmilzt gereinigt bei 123°. Sublimirt man diese Nadeln, so schmelzen sie bei 102° und erhöhen den Schmelzpunkt durch Krystallisiren wieder auf 123°. Es gelang auf keine Weise, selbst mit den stärksten Mitteln, das Nitril zur Säure zu verseifen. Durch Nitriren von m-Br-Acetanilid erhielten Claus und Scheulen[1]) zwei isomere Nitrobromaniline von den Formeln

NO_2 Br NH_2 und Br NO_2 NH_2

(Schmelzp. 172°) (Schmelzp. 151°)

Diese Verbindungen liefern durch Bromiren in Eisessig die zwei isomeren Tribromnitraniline

NO_2 Br Br Br NH_2 und Br Br NO_2 Br NH_2

(Schmelzp. 131°) (Schmelzp. 161°)

Durch Diazotiren und Umsetzung mit CuBr entsteht aus beiden Verbindungen dasselbe vicinale Tetrabromnitrobenzol I:

I. NO_2 Br Br Br Br (Schmelzp. 107°)

II. NH_2 Br Br Br Br (Schmelzp. 122°)

III. Br Br Br Br CN (Schmelzp. 124°, sublimirt)

Das bisher unbekannte vicinale Tetrabromanilin II wurde bei — 10° in concentrirter HCl diazotirt und in vicinales Tetrabrombenzonitril III übergeführt, welches bisher allen Versuchen, es zur entsprechenden Benzoësäure zu verseifen, Widerstand leistete. Die zur Herstellung dieser Producte benutzten Tribromnitraniline sind gleichfalls schwer diazotirbare Körper. o-Nitranilin nimmt leicht 2 Br auf und bildet o-p-Dibrom-o-nitranilin vom Schmelzp. 127°. Die (nur in concentrirter H_2SO_4 erhältliche) Diazoverbindung liefert mit Kupferbromür (im Original [Druckfehler] Kupferchlorür) Tribromnitrobenzol vom Schmelzp. 81°, während Körner 119° angiebt.

[1]) J. pr. Chem. [N. F.] 43, 201 ff.

Die Angabe Körner's ist hiernach zu berichtigen. Das zugehörige Anilin schmilzt bei 91°. Dieses liefert in Form seiner Acetylverbindung bromirt stets nur Pentabromanilin. Para-Nitroanilin nimmt in Eisessig 2 Br auf, bildet 2-6-Dibrom-4-Nitranilin (Schmelzp. 202°), gelbe Nadeln. Die Diazoverbindung gab mit Cu-Br die charakteristischen rhombischen Säulen vom Schmelzp. 112° (vgl. Körner). Das wenig bekannte 3-4-5-Tribromanilin ist hieraus leicht zu erhalten. Schliefslich würde auch das symmetrische Tetrabromanilin[1]), jedenfalls theilweise, in die Diazoverbindung übergeführt werden. Das aus dieser erhaltene Tetrabrombenzonitril schmilzt bei 124°. Durch Umkochen der Diazolösung entsteht ein phenolartiger Körper vom auffallend hohen Schmelzp. 246°. Bei Versuchen, Br für NH_2 einzuführen, wird merkwürdiger Weise ein Gemisch erhalten, aus dem sich neben nieder schmelzenden Körpern Pentabrombenzol (260°) und Perbrombenzol isoliren läfst: Die Diazotirung der drei Tetrachloraniline ist bisher nur cursorisch studirt worden. Das symmetrische Tetrachloranilin läfst sich am leichtesten diazotiren, am schwersten das asymmetrische Tetrachloranilin. Alle drei Diazokörper setzen sich gut mit Kupfercyanür um, und zwar liefert das symmetrische Anilin ein Tetrachlorbenzonitril vom Schmelzp. 72°, das benachbarte ein Nitril vom Schmelzp. 84°, während schliefslich das Derivat des asymmetrischen bei 81° schmilzt. Auch das 2-6-Dinitroanilin läfst sich diazotiren und in 2-6-Dinitrobenzonitril verwandeln. Dieses, feine, grünlich irisirende Nadeln vom Schmelzp. 58°, wird durch KOH, 1:1, zu der bekannten Dinitrobenzoësäure vom Schmelzp. 220° verseift. Auffallend war bei manchen der beschriebenen Diazokörper die geringe Neigung, z. B. mit R-Salz zu kuppeln, so dafs z. B. bei dem symmetrischen Tetrabromdiazobenzol die Kuppelungsreaction versagte, während die Umsetzung mit Cu-Oxydulsalz die Anwesenheit von Diazoverbindungen klar erwies. In einem Nachtrage bemerkt Claus, dafs es ihm in keinem Falle gelungen sei, aus dem Reactionsproduct der Diazoverbindungen mit Kaliumsulfit andere Körper zu isoliren, als die Analoga der von Fischer beschriebenen Sulfonate. Er ist der Ansicht, dafs die stark saure Natur der hier benutzten Radicale die ohnehin schwache Neigung des Diazorestes, wahre Sulfite zu bilden, ganz in den Hintergrund treten läfst. Auch die neueren Beobachtungen von Hantzsch[2]), an und für sich interessant, beweisen nichts für die stereoisomere Natur dieser Körperclassen. Verfasser warnt

[1]) J. pr. Chem. 51, 412. — [2]) Ber. 30, 71.

davor, Resultate physikalischer Bestimmungen, welche auf „unbewiesenen Hypothesen“ fufsen, dazu anzuwenden, eine „klare chemische Reaction“ in Zweifel zu ziehen. *Mg.*

Hydrazine und Hydrazone.

H. Caufse. Bestimmung von Phenylhydrazin [1]). — Phenylhydrazin oder sein Chlorhydrat giebt beim Kochen mit Arsensäure, unter Entweichen von Stickstoff, Phenol, während quantitativ arsenige Säure entsteht, die jodometrisch titrirt wird. 1 Thl. As_2O_3 entspricht 0,5454 Thln. Phenylhydrazin. Das Verfahren ist auch für Hydrazone anwendbar. *Bl.*

J. Ville und J. Moitessier [2]) stellten einige *Verbindungen von Phenylhydrazin mit Chlormetallen* dar. Sie fanden, dafs das Phenylhydrazin mit Metallsalzen den Verbindungen derselben mit Ammoniak und organischen Basen (Anilin, Toluidin, Xylidin u. s. w.) ganz analoge Körper liefert. So erhielten sie beim Eintragen von 6 g Phenylhydrazin (1,5 Mol.) in kleinen Portionen in eine siedende Lösung von 5 g Chlorzink (1 Mol.) in Wasser (1000 g) die *Phenylhydrazinverbindung des Chlorzinks*, $ZnCl_2.(C_6H_5NHNH_2)_2$, in prismatischen, in kaltem Wasser wenig, in siedendem Wasser und Alkohol leicht löslichen, gegen 185°, ohne vorhergehendes Schmelzen, sich zersetzenden Nadeln. Ihre wässerige Lösung reducirt alkalische Kupfer- und ammoniakalische Silberlösung in der Kälte und giebt aufserdem die Reactionen der Zinksalze. Die in gleicher Weise gewonnene *Phenylhydrazinverbindung des Nickelchlorürs*, $NiCl_2.(C_6H_5NHNH_2)_2$, krystallisirt in Bündeln feiner, schwach grün gefärbter Nadeln, ist in Wasser und Alkohol in der Kälte wenig, in der Wärme leichter löslich und zersetzt sich, ohne zu schmelzen, gegen 200°. Analoge Verbindungen geht das Phenylhydrazin auch mit den Chloriden des Magnesiums, Cadmiums und Kobalts ein. Die *Phenylhydrazinverbindung des Kobaltchlorürs*, $COCl_2.(C_6H_5NHNH_2)_2$, welche am besten durch Behandeln einer alkoholischen Kobaltchlorürlösung mit einer ebenfalls alkoholischen Phenylhydrazinlösung erhalten wird, bildet feine, schwach rosa gefärbte Nadeln, die *Phenylhydrazinverbindung des Cadmiumchlorids*, $CdCl_2.(C_6H_5NHNH_2)_2$, prismatische Tafeln, und die *Phenylhydrazinverbindung des Magnesiumchlorids*, $MgCl_2.(C_6H_5NHNH_2)_2$, ebenfalls prismatische Tafeln. Die hier beschriebenen Verbindungen

---

[1]) Compt. rend. 125, 712—714. — [2]) Daselbst 124, 1242.

des Phenylhydrazins mit Chlormetallen sind alle Verbindungen von 1 Mol. Chlormetall mit 2 Mol. Phenylhydrazin. *Wt.*

J. Moitessier[1]) beschrieb die Darstellung von *Verbindungen von Phenylhydrazin mit Brommetallen.* Er erhielt dieselben durch Einwirkung von Phenylhydrazin auf die Bromide der Metalle der Magnesiumreihe in alkoholischer oder wässeriger Lösung. So erhielt er das *Bromzinkphenylhydrazin*, $ZnBr_2 . 2 C_6H_5N_2H_3$, einmal durch Behandeln einer Lösung von Bromzink (1 Mol.) in 10 proc. Alkohol mit einer Lösung von Phenylhydrazin (2 Mol.) in 50 proc. Alkohol, und ebenso auch durch Eintragen von Phenylhydrazin (1,5 Mol.) in eine siedende, wässerige Lösung von Bromzink (1 Mol.) in weifsen, rechteckigen, wasserfreien Blättchen oder schönen Nadeln, welche in Wasser in der Kälte wenig, in der Wärme leichter löslich sind. Das analog dargestellte *Bromcadmiumphenylhydrazin*, $CdBr_2 . 2 C_6H_5N_2H_3$, krystallisirt in grofsen, quadratischen, wasserfreien, in Wasser und Alkohol sehr wenig löslichen Blättchen. Das in gleicher Weise erhaltene *Brommagnesiumphenylhydrazin*, $MgBr_2 . 2 C_6H_5N_2H_3$, bildet ebenfalls grofse, quadratische, in Wasser und Alkohol leicht lösliche Blättchen. Auch die Bromide von Nickel und Kobalt und ebenso die Jodide der verschiedenen Metalle der Magnesiumreihe geben mit Phenylhydrazin molekulare, krystallisirte Verbindungen. *Wt.*

J. Moitessier[2]) beschrieb einige *Verbindungen des Phenylhydrazins mit Metalljodiden.* Er fand, dafs sich das Phenylhydrazin mit den Metalljodiden der Magnesiumreihe ebenso verbindet, wie mit den correspondirenden Chloriden und Bromiden[3]). Das *Phenylhydrazin-Zinkjodid*, $ZnJ_2 . 2 (C_6H_5N_2H_3)$, durch Eintragen von Phenylhydrazin (2 Mol.) in eine 20 proc., alkoholische Jodzinklösung (1 Mol.) dargestellt, bildet prismatische, in Chloroform leicht, in Wasser und Alkohol lösliche, gegen 175° schmelzende und bei 180° sich zersetzende Krystalle. Beim Veraschen hinterläfst es einen geringen Rückstand von Zinkoxyd. Wird es mit einer zum Lösen ungenügenden Menge Alkohol versetzt und mit einem Ueberschufs von Phenylhydrazin behandelt, so verwandelt es sich in eine an Phenylhydrazin reichere Phenylhydrazinverbindung von der Formel $ZnJ_2 . 5 (C_6H_5N_2H_3)$[4]). Dieselbe entsteht auch beim Versetzen einer 50 proc. alkoholischen Jodzinklösung mit der berechneten Menge Phenylhydrazin unter Abkühlen unter

---

[1]) Compt. rend. 124, 1306. — [2]) Daselbst, S. 1529. — [3]) Vgl. die vorstehenden Referate. — [4]) Diese Eigenschaft ist fast allen Phenylhydrazinverbindungen der Halogensalze der Magnesiumreihe von der Formel $MH_2 . 2 (C_6H_5N_2H_3)$ gemeinsam.

0°, krystallisirt aus Chloroform in Prismen und quadratischen Täfelchen, löst sich leicht in Alkohol, Aether und Chloroform und auch in Wasser, schmilzt gegen 70° und zersetzt sich gegen 90°. Das *Phenylhydrazin-Cadmiumjodid*, $CdJ_2 . 2(C_6H_5N_2H_3)$, wird durch Zusatz einer 5 proc. alkoholischen Phenylhydrazinlösung (2 Mol.) zu einer ebenfalls 5 proc. alkoholischen Jodcadmiumlösung (1 Mol.) in feinen, mikroskopischen Nadeln gewonnen, löst sich leicht in Wasser und Alkohol, nicht in Chloroform, schmilzt noch nicht bei 260° und hinterläfst beim Veraschen einen braunen Niederschlag von Cadmiumoxyd. Das durch Zusatz der theoretischen Menge Phenylhydrazin zu einer 20 proc. alkoholischen Manganjodürlösung erhaltene *Phenylhydrazin-Manganjodür*, $MnJ_2 . 2(C_6H_5N_2H_3)$, stellt feine, prismatische, in Wasser und Alkohol leicht, in Aether und Chloroform fast nicht lösliche Nadeln dar und zersetzt sich über 220° unter Hinterlassung eines schwarzen Niederschlages von Manganoxyd. Das auf Zusatz von Phenylhydrazin (6 Mol.) zu einer 10 proc. alkoholischen Nickeljodürlösung entstehende *Phenylhydrazin-Nickeljodür*, $NiJ_2 . 6(C_6H_5N_2H_3)$, krystallisirt aus Wasser in blauen Prismen und rechtwinkeligen Tafeln, löst sich in Wasser und Alkohol, leicht in Aether und Chloroform, und zersetzt sich schon unter 100°. Beim Erhitzen an der Luft zersetzt es sich unter Hinterlassung von Nickeloxyd. Eine Verbindung von der Formel $NiJ_2 . 2(C_6H_5N_2H_3)$ scheint hier nicht gebildet zu werden. *Wt.*

J. Moitessier[1]) beschrieb im Weiteren einige von ihm dargestellte *Verbindungen des Phenylhydrazins mit Nitraten der Metalle der Magnesiumreihe.* Er erhielt das *Phenylhydrazinkobaltnitrat*, $(NO_3)_2Co . 2(C_6H_5N_2H_3) . H_2O$, durch Eintragen von Phenylhydrazin (2 bis 3 Mol. auf 1 Mol. Kobaltnitrat) in eine mit dem doppelten Volumen 95 proc. Alkohol verdünnte, 10 proc., wässerige Lösung von krystallisirtem Kobaltnitrat in feinen, mikroskopischen, sternförmig gruppirten, in Wasser und Alkohol in der Kälte wenig, in heifsem Wasser mehr, in Aether und Chloroform nicht löslichen Nadeln, welche sich beim Erhitzen auf 210 bis 260°, ohne zu schmelzen, zersetzen. Das in gleicher Weise dargestellte *Phenylhydrazin-Zinknitrat*; $(NO_3)_2Zn . 3(C_6H_5N_2H_3)$, bildet perlmutterglänzende, in Aether und Chloroform nicht, in Wasser und Alkohol lösliche, unter Zersetzung gegen 170° schmelzende Nadeln und Blättchen. Das *Phenylhydrazin-Cadmiumnitrat*, $(NO_3)_2Cd . 3(C_6H_5N_2H_3)$, durch Vermischen einer 10 proc. alkoholischen Phenylhydrazinlösung mit einer 5 proc. alkoholischen

[1]) Compt. rend. 125, 183.

Cadmiumnitratlösung (4 bis 5 Mol. Phenylhydrazin auf 1 Mol. Cadmiumnitrat) gewonnen, stellt perlmutterglänzende, rhomboidale, in Aether und Chloroform nicht, in Wasser und Alkohol lösliche, gegen 185° schmelzende und gegen 190° sich zersetzende Blättchen dar. Das *Phenylhydrazin-Nickelnitrat*, $(NO_3)_2Ni.4(C_6H_5N_2H_3)$, endlich wird durch Eintragen der theoretischen Menge Phenylhydrazin in eine 20 proc. alkoholische Nickelnitratlösung in hellblauen, feinen, mikroskopischen, rhomboidalen, in Aether nicht, in Chloroform leicht, in Wasser und Alkohol mit grüner Farbe löslichen, bei 141° sich zersetzenden Blättchen erhalten. *Wt.*

J. Moitessier[1]) erhielt auch *Verbindungen des Phenylhydrazins mit Metallacetaten der Magnesiumreihe* durch Erhitzen von Phenylhydrazin (2,5 Mol.) in alkoholischer Lösung (15:100) mit den betreffenden, gepulverten Metallacetaten (1 Mol.). Die so gewonnenen Phenylhydrazinmetallacetate sind, besonders in der Hitze, in Wasser, Alkohol und Chloroform löslich, in Aether unlöslich, geben die Phenylhydrazinreactionen, sowie auch die der in ihnen enthaltenen Metalle, verlieren bei 100° das Phenylhydrazin theilweise und verbrennen beim Erhitzen auf dem Platinblech unter Hinterlassung von Metalloxyd. Das *Phenylhydrazin-Zinkacetat*, $(C_2H_3O_2)_2Zn.2C_6H_5N_2H_3$, krystallisirt in dicken, in Wasser und Alkohol in der Kälte wenig, in siedendem Alkohol sehr leicht löslichen, gegen 135° schmelzenden, rhomboidalen Tafeln. Das *Phenylhydrazin-Cadmiumacetat*, $(C_2H_3O_2)_2Cd.2C_6H_5N_2H_3$, stellt sehr in die Länge gezogene, prismatische, gegen 100° schmelzende Krystalle dar. Das *Phenylhydrazin-Manganacetat*, $(C_2H_3O_2)_2Mn.2C_6H_5N_2H_3$, durch Einwirkung von Manganacetat (1 Mol.) auf Phenylhydrazin (4 Mol.) in alkoholischer Lösung (30:100) gewonnen, bildet klinorhombische, in Wasser und Alkohol, auch in der Kälte sehr leicht lösliche, gegen 97° schmelzende und gegen 100° sich zersetzende Prismen. Das *Phenylhydrazin-Kobaltacetat*, $(C_2H_3O_2)_2Co.2C_6H_5N_2H_3$, wird unter Anwendung eines im Verhältnifs zum Kobaltacetat geringen Ueberschusses an Phenylhydrazin in alkoholischer Lösung (20:100) in Form von harten, violettrothen, bei 125° schmelzenden und gegen 160° sich zersetzenden Prismen erhalten. Das in gleicher Weise dargestellte *Phenylhydrazin-Nickelacetat*, $(C_2H_3O_2)_2Ni.3C_6H_5N_2H_3$, scheidet sich in Form von grünlichblauen, bei 260°, ohne zu schmelzen, sich bräunenden, prismatischen Krystallen ab, deren Lösungen grün sind. *Wt.*

---

[1]) Compt. rend. **125**, 611.

J. Moitessier[1]) erhielt noch weitere *Verbindungen von Metallsalzen mit Phenylhydrazin* durch Behandeln derselben mit einem grofsen Ueberschufs an Phenylhydrazin. Die Salze sind in der Kälte in Wasser und Alkohol wenig löslich, und unlöslich oder sehr wenig löslich in Aether und Chloroform. Sie verlieren bei 100° das Phenylhydrazin und erleiden beim langsamen Erhitzen bis auf 250° nur einige Veränderungen in der Färbung. Sie zeigen die Reactionen des Phenylhydrazins und ebenso diejenigen des in der Verbindung enthaltenen Salzes. Das durch Behandeln von Nickelchlorür (1 Mol.) in 6 proc. alkoholischer Lösung mit Phenylhydrazin (12 Mol.) dargestellte *Phenylhydrazin-Nickelchlorür*, $NiCl_2 . 5 (C_6H_5N_2H_3)$, krystallisirt in langen, rhomboidalen Tafeln und bildet getrocknet ein blaues Pulver. Das *Phenylhydrazin-Kobaltchlorür*, $CoCl_2 . 4 (C_6H_5N_2H_3)$, wird durch Eintragen von Kobaltchlorür (1 Mol.) in 10 proc. alkoholischer Lösung in Phenylhydrazin (20 Mol.) in prismatischen, nach dem Trocknen ein rosarothes Pulver darstellenden Krystallen erhalten. Das auf gleiche Weise erhaltene *Phenylhydrazin-Kobaltbromür*, $CoBr_2 . 5 (C_6H_5N_2H_3)$, stellt orthorhombische Prismen dar. Das durch Behandeln von fein gepulvertem Kobaltsulfat (1 Mol.) mit einem Ueberschufs von Phenylhydrazin (10 Mol.) gewonnene *Phenylhydrazin-Kobaltsulfat*, $SO_4Co . 4 (C_6H_5N_2H_3)$, ist ein amorphes, rosarothes Pulver, welches beim Verdunsten seiner wässerigen Lösung in kurzen Prismen erhalten wird. Das *Phenylhydrazin-Nickelsulfat*, $SO_4Ni . 5 (C_6H_5N_2H_3)$, krystallisirt ebenfalls in Prismen. Die hier beschriebenen Verbindungen werden auch durch Einwirkung von Phenylhydrazin auf die an demselben ärmeren Verbindungen erhalten. Auch die Lithiumsalze geben mit Phenylhydrazin krystallisirte Verbindungen. So entsteht das *Phenylhydrazin-Chlorlithium*, $LiCl . 2 (C_6H_5N_2H_3)$, durch Behandeln einer 18 proc. alkoholischen Chlorlithiumlösung mit der theoretischen Menge Phenylhydrazin in der Kälte. Es krystallisirt in rhomboidalen, zerfliefslichen, in Wasser und Alkohol sehr leicht, in Aether und Chloroform fast nicht löslichen Tafeln, welche nach dem Verlust des Phenylhydrazins gegen 150° schmelzen. *Wt.*

Heinrich Brunner und Louis Pelet. Einwirkung von Chlorkalklösung auf Phenylhydrazin[2]). — Die Einwirkung von Chlorkalklösung auf Phenylhydrazin verläuft nach Brunner und Pelet im Wesentlichen im Sinne folgender Gleichungen:

$$2 C_6H_5NH{-}NH_2 + O_3 = 3 H_2O + N_2 + C_6H_5{-}N{=}N{-}C_6H_5,$$
$$2 C_6H_5NH{-}NH_2 + O_2 = 2 H_2O + 2 N_2 + 2 C_6H_6.$$

Mg.

[1]) Compt. rend. 125, 714. — [2]) Ber. 30, 284—285.

Hans Rupe und Joh. Vsetecka. Ueber unsymmetrische Phenylhydrazinverbindungen [1]). — Soweit bekannt, entstehen unsymmetrische α-Phenylhydrazinverbindungen, wenn Chloressigsäure mit einem basischen Reste verbunden ist. Ebenso reagirt auch das durch Einwirkung von Chloracetylchlorid auf Dimethyl-p-phenylendiamin erhaltene *Chloracetderivat* (weifse Nadeln, Schmelzp. 146 bis 147°) mit Phenylhydrazin unter Bildung des *α-Phenylhydrazidoacetdimethyl-p-Phenylendiamins*, $NH_2 . N . (C_6H_5) . CH_2 . CONH . C_6H_4 . N(CH_3)_2$. Die in gelblichen Nadeln krystallisirende Verbindung vom Schmelzp. 134 bis 135° giebt eine *Benzaldehydverbindung*, Schmelzp. 184 bis 185°, eine *Acetessigesterverbindung*, Schmelzp. 185°, und ein *Acetylderivat*, Schmelzp. 158°. Die mit salpetriger Säure erhaltene *Nitrosoverbindung*, $NO . N . (C_6H_5) . CH_2CO . NH . C_6H_4N(CH_3)_2$, Schmelzp. 165°, ist identisch mit dem aus *Anilidoacetdimethyl-p-phenylendiamin*, Schmelzp. 132 bis 134°, durch NO_2H entstehenden Derivat. Eine Reduction zum Hydrazin gelang jedoch nicht. *Mr.*

A. Michaelis [2]) hat die von ihm und B. Philips [3]) früher beschriebenen *unsymmetrischen Alkylphenylhydrazine* von Neuem dargestellt, dieselben durch Umkrystallisiren aus Chloroform oder Benzol, worin die salzsauren Salze derselben leicht löslich sind, während salzsaures Phenylhydrazin sich nicht oder fast nicht darin löst, gereinigt, und einige noch nicht bekannte Derivate derselben dargestellt. Zur Darstellung von *α-Aethylphenylhydrazin*, $C_6H_5N(C_2H_5)NH_2$, wurde über Aetzkali getrocknetes und destillirtes Phenylhydrazin (70 g) in der früher (l. c.) angegebenen Weise in die Natriumverbindung übergeführt, diese unter Benzol fein verrieben und in einem mit Rückflufskühler versehenen Kolben mit Bromäthyl (47 g) zusammengebracht. Nach beendeter Reaction wurde noch zwei Stunden im Wasserbade erhitzt, das Product mit Wasser geschüttelt, die Benzolschicht abgehoben, getrocknet und destillirt. Das so gewonnene rohe α-Aethylphenylhydrazin wurde mit dem fünffachen Volumen trockenen Chloroforms verdünnt, in diese Lösung trockenes Salzsäuregas bis zur Sättigung eingeleitet, von dem sich abscheidenden salzsauren Phenylhydrazin bezw. Anilin abfiltrirt und aus der concentrirten Chloroformlösung dann das *salzsaure α-Aethylphenylhydrazin* in weifsen, glänzenden, bei 137° schmelzenden, an der Luft sich violett färbenden, in Wasser, Alkohol und Chloroform leicht, in Benzol in

[1]) Ber. 30, 1101. — [2]) Daselbst, S. 2809. — [3]) JB. f. 1886, S. 1075 f.; f. 1887, S. 1189 f.; f. 1889, S. 1259 ff.

der Kälte schwer, in der Wärme mäſsig leicht löslichen Blättchen oder Prismen erhalten. Durch Zersetzen des salzsauren Salzes mit Natronlauge erhält man das freie *α-Aethylphenylhydrazin* in völlig reinem Zustande. Dasselbe siedet unter gewöhnlichem Druck bei 227 bis 230° und wenn der Quecksilberfaden sich ganz im Dampf befindet, bei 237° unter 761 mm Druck. Das specifische Gewicht ist 1,018 bei 15°. An der Luft färbt sich die farblose Base rasch gelb bis braun und erleidet bei längerem Stehen an der Luft tiefgreifende Zersetzung. Das reine α-Aethylphenylhydrazin wurde weiter zur Darstellung des schon von E. Fischer und O. Heſs [1]) beschriebenen *Pr-1-N-Aethylindols*, $C_6H_4[-N(C_2H_5)-$, $-CH=]\equiv CH$, verwendet. Das α-Aethylphenylhydrazin (10 g) wurde in verdünnter Salzsäure gelöst, durch Versetzen mit Brenztraubensäure (6,5 g) in die ein schweres, dunkelgelbes Oel darstellende Aethylphenylhydrazinbrenztraubensäure übergeführt, diese durch Lösen in concentrirter Salzsäure und Erwärmen der Lösung auf 60° in die schwach gelbe, seideglänzende, bei 183° schmelzende Nadeln bildende Aethylindolcarbonsäure umgewandelt und durch Erhitzen derselben auf 190 bis 195°, bis keine Kohlensäureentwickelung mehr stattfand, das *Aethylindol* als farbloses, schwach grünlich schimmerndes, unter gewöhnlichem Druck bei 245°, und wenn der Quecksilberfaden sich völlig im Dampf befindet, bei 252 bis 253° siedendes Oel von schwachem, nicht unangenehmem Geruch und dem spec. Gew. 1,2563 bei 15° erhalten. Das *Pikrat*, $C_6H_4[-N(C_2H_5)-$, $-CH=]\equiv CH.C_6H_2(NO_2)_3OH$, krystallisirt in rothen, bei 105° schmelzenden Nädelchen. *Dichloräthyloxindol*, $C_6H_4[-N(C_2H_5)-$, $-CCl_2-]CO$, durch Behandeln der Lösung der Aethylindolcarbonsäure in verdünnter Natronlauge mit wässerigem, auf 5 bis 6° abgekühltem, durch Einleiten von Chlor in Natronlauge frisch bereitetem unterchlorsaurem Natrium im Ueberschuſs dargestellt, krystallisirt aus Ligroin in schwach gelben, bei 56° schmelzenden, in Alkohol, Aether, Ligroin leicht, in Wasser nicht löslichen Prismen oder Tafeln. Das unter Anwendung einer aus 5 Thln. Brom, 100 Thln. Wasser und der zur Entfärbung nöthigen Menge von Aetznatron dargestellten Lösung von unterbromigsaurem Natrium gewonnene *Dibromäthyloxindol*, $C_6H_4[-N(C_2H_5)-$, $CBr_2-]CO$, bildet gelbe, prismatische, bei 95 bis 96° schmelzende Krystalle. Das schon von E. Fischer und O. Heſs (l. c.) und auch von A. Baeyer und Oekonomides [2]) beschriebene *Aethylpseudoisatin*, $C_6H_4[-N(C_2H_5)-$, $-CO-]CO$, wurde durch Kochen

[1]) JB. f. 1884, S. 888—893. — [2]) JB. f. 1883, S. 833.

von Dichlor- und Dibromäthyloxindol mit Wasser erhalten. Es schmilzt bei 93°. Beim Behandeln des Dichlor- oder Dibromäthyloxindols mit Natronlauge entsteht *äthylpseudoisatinsaures Natrium*, $C_6H_4[-NHC_2H_5, -COCOONa]$, in feinen, seideglänzenden Nädelchen. Das Salz ist gegen Kohlensäure beständig, wird aber durch Salzsäure sofort in Aethylpseudoisatin übergeführt. Das Aethylpseudoisatin wird durch Zinkstaub und Salzsäure leicht zu dem farblose, bei 143° erweichende und bei 154 bis 155° schmelzende, in Wasser, Alkohol und Aether leicht lösliche Prismen bildenden *Aethyldioxyindol*, $C_6H_4[-N(C_2H_5)-, -CH(OH)-]CO$, reducirt. Die Reduction des Dibromäthyloxindols zu *Aethyloxindol*, $C_6H_4[-N(C_2H_5)-, -CH_2-]CO$, gelingt leicht nach der von G. Colman[1]) angegebenen Methode. Ein Monobromderivat liefs sich als Zwischenproduct aber nicht isoliren. Das *Aethyloxindol* bildet farblose, strahlenförmig angeordnete, bei 97 bis 98° schmelzende, in kaltem Wasser schwer, in heifsem etwas leichter lösliche Nadeln, wird in alkalischer Lösung leicht mit Kaliumpermanganat zu Aethylpseudoisatin oxydirt und ist wahrscheinlich identisch mit dem von A. Baeyer und W. Comstock[2]) durch Aethylirung des Indols erhaltenen Aethyloxindol. Ganz entsprechend dem Aethylphenylhydrazin wurde auch das *α-Propylphenylhydrazin*, $C_6H_5N(CH_2CH_2CH_3)NH_2$, unter Anwendung von 70 g Phenylhydrazin und 52,6 g n-Propylbromid gewonnen. Das *salzsaure Salz* krystallisirt aus der Chloroform-Benzolmischung in feinen, seideglänzenden, bei 135° schmelzenden Nädelchen; es ist in Benzol leichter löslich als das salzsaure Salz des Aethylphenylhydrazins. Das aus dem salzsauren Salz mit Natronlauge abgeschiedene *α-Propylphenylhydrazin* siedet bei 238 bis 240°, und wenn der Quecksilberfaden sich völlig im Dampf befindet, bei 247°. Es ist eine farblose, sich an der Luft leicht bräunende, Fehling'sche Lösung erst bei längerem Stehen oder beim Erhitzen reducirende Flüssigkeit von zwiebelartigem Geruch und dem spec. Gew. 0,9471. Durch Behandeln der aus dem Hydrazin gewonnenen Hydrazonbrenztraubensäure mit verdünnter Salzsäure in der Kälte entsteht die *Pr-1-N-2-Propylindolcarbonsäure*, $C_6H_4[-N(C_3H_7)-, -CH=]=CCOOH$, welche aus Alkohol in weifsen, bei 170° schmelzenden, bei höherem Erhitzen zunächst sublimirenden und dann in Kohlensäure und Propylindol zerfallenden Nadeln krystallisirt. Das *Pr-1-N-Propylindol*, $C_6H_4[-N(C_3H_7)-, -CH=]=CH$, bildet ein farbloses, bei 259°, und wenn der Quecksilber-

[1]) JB. f. 1888, S. 1385 ff. — [2]) JB. f. 1883, S. 822.

faden sich ganz im Dampf befindet, bei 265° unter 768 mm Druck siedendes und selbst bei — 15° nicht erstarrendes Oel vom spec. Gew. 1,0559 bei 15°. Das *Pikrat*, $C_6H_4[-N(C_3H_7)-, -CH=]CH . C_6H_2(NO_2)_3OH$, krystallisirt aus Ligroin in rothen, bei 67° schmelzenden Nadeln. Das *Dichlorpropyloxindol*, $C_6H_4[-N(C_3H_7)-, -CCl_2-]CO$, analog der Aethylverbindung dargestellt, bildet schwach gelb gefärbte, bei 67° schmelzende Nadeln, das *Dibrompropyloxindol*, $C_6H_4[-N(C_3H_7)-, -CBr_2-]CO$, prismatische, bei 97° schmelzende Krystalle, und das durch Kochen dieser beiden mit Wasser gewonnene *Propylpseudoisatin*, $C_6H_4[-N(C_3H_7)-, -CO-]CO$, aus Wasser krystallisirt, feine, hellroth gefärbte, bei 72° schmelzende Nädelchen, aus Alkohol krystallisirt blutrothe Tafeln. Beim Kochen von Dichlor- bezw. Dibrompropyloxindol oder auch von Propylpseudoisatin mit Barytwasser erhält man *propylpseudoisatinsaures Baryum*, $[C_6H_4(-NHC_3H_7, -COCOO)]_2Ba$, in kugelförmigen Aggregaten oder in feinen, seideglänzenden, gelben Nadeln. Durch verdünnte Salzsäure wird das Salz unter Rothfärbung sofort in das Pseudoisatin übergeführt. Das *β-Oxim*, $C_6H_4[-N(C_3H_7)-, -C(NOH)-]CO$, wird durch Behandeln des Propylpseudoisatins in wässeriger Lösung mit der berechneten Menge Hydroxylaminchlorhydrat und Natriumcarbonat als gelbe Krystallmasse erhalten, welche bei 76° erweicht, bei 88° schmilzt und sich in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln leicht löst. Beim Behandeln desselben mit Schwefelammonium bildet sich kein Indigo, wonach die NOH-Gruppe sich in β-Stellung befinden mufs. Das analog der Aethylverbindung dargestellte *Propyldioxindol*, $C_6H_4[-N(C_3H_7)-, -CH(OH)-]CO$, ist schwer in völlig reinem Zustande zu erhalten. Es wurde aus wässeriger oder alkoholischer Lösung in gelb gefärbten, bei 70° schmelzenden Krystallen gewonnen. Das ebenfalls wie die Aethylverbindung erhaltene *Propyloxindol*, $C_6H_4[-N(C_3H_7)-, -CH_2-]CO$, bildet farblose, bei 68 bis 69° schmelzende, in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln leicht, in kaltem Wasser schwer, in heifsem Wasser leichter lösliche Krystalle. Auch hier entsteht kein Monobrompropyloxindol als Zwischenproduct. Das *Isopropylphenylhydrazin*, $C_6H_5N[CH(CH_3)_2]NH_2$, siedet bei 236°, sein specifisches Gewicht ist 0,9588 bei 15°. Die daraus gewonnene *Isopropylindolcarbonsäure* schmilzt bei 183°; das daraus dargestellte *Indol* siedet bei 250° und das *Pikrat* desselben bildet rothe, bei 76° schmelzende Krystalle. Analog dem von E. Willgerodt und M. Ferko[1])

[1]) JB. f. 1888, S. 1372 ff.

näher untersuchten, von E. Fischer[1]) durch Einwirkung von Pikrylchlorid auf Phenylhydrazin dargestellten Trinitrohydrazobenzol wurde durch Behandeln von 6 g Isopropylphenylhydrazin (2 Mol.) mit 5 g Pikrylchlorid (1 Mol.) in absolut alkoholischer Lösung (100 g) *Trinitrohydrazoisopropylbenzol*, $C_6H_5N(C_3H_7)NHC_6H_2(NO_2)_3$, gewonnen und dasselbe aus Alkohol in braunrothen, sich warzenförmig zusammenballenden, bei 156° schmelzenden, in Alkohol, Aether, Benzol und Eisessig leicht, in Wasser nicht, in wässerigen Alkalien mit tief dunkler Farbe leicht löslichen Nädelchen krystallisirt erhalten. Dasselbe mit gelbem Quecksilberoxyd zu einer Azoverbindung zu oxydiren, gelang nicht. *Dinitrohydrazoisopropylbenzol*, $C_6H_5N(C_3H_7)NHC_6H_3(NO_2)_2$, durch Behandeln einer Lösung von α-Dinitrochlorbenzol in absolutem Alkohol mit Isopropylphenylhydrazin (2 Mol.) dargestellt, bildet braunrothe, in Alkohol, Aether und Benzol lösliche, in Wasser unlösliche, zum Unterschiede von der Trinitroverbindung in wässerigen Alkalien nicht lösliche Nädelchen. Das *α-Isobutylphenylhydrazin*, $C_6H_5N(C_4H_9)NH_2$, siedet bei 245° und hat das spec. Gew. 0,9633 bei 15°. Die *Isobutylindolcarbonsäure* bildet weifse, seideglänzende, bei 152° schmelzende Nadeln. Das *Isobutylindol*, $C_8H_6N(C_4H_9)$, siedet bei 260°. Die Pikrinsäureverbindung desselben scheint flüssig zu sein. Das durch Einwirkung von 5 g Pikrylchlorid auf 6,6 g Isobutylhydrazin gewonnene *Trinitrohydrazobutylbenzol*, $C_6H_5N(C_4H_9)NHC_6H_2(NO_2)_3$, krystallisirt in rothen, bei 105° schmelzenden, sich in Alkalien mit tief dunkler Farbe lösenden Nadeln, das durch Erhitzen von 5 g α-Dinitrochlorbenzol mit 6,64 g Isobutylphenylhydrazin in alkoholischer Lösung gewonnene *Dinitrohydrazobutylbenzol*, $C_6H_5N(C_4H_9)NHC_6H_3(NO_2)_2$, in rothen, bei 151° schmelzenden, in Alkohol, Aether und Benzol löslichen, in wässerigem Alkali unlöslichen Nadeln. Das *α-Isoamylphenylhydrazin*, $C_6H_5N(C_5H_{11})NH_2$, siedet bei 268° und hat das spec. Gew. 0,9680 bei 15°. Die daraus gewonnene *Isoamylindolcarbonsäure* schmilzt bei 122°. Das *Isoamylindol*, $C_8H_6N(C_5H_{11})$, siedet bei 276° und bildet kein festes Pikrat. Das *Trinitrohydrazoamylbenzol*, $C_6H_5N(C_5H_{11})NHC_6H_2(NO_2)_3$, krystallisirt in rothen, bei 58° schmelzenden Nädelchen, und das aus 4 g α-Dinitrochlorbenzol und 7,03 g α-Amylphenylhydrazin gewonnene *Dinitrohydrazoisoamylbenzol*, $C_6H_5N(C_5H_{11})NHC_6H_3(NO_2)_2$, in hellgelben, bei 104° schmelzenden Nadeln. *Wt.*

W. Bretschneider[2]) studirte die *Einwirkung von schwefliger*

---

[1]) JB. f. 1877, S. 494. — [2]) J. pr. Chem. [2] 55, 285.

Säure auf aromatische Hydroxylamine. Bei der Einwirkung von schwefliger Säure auf das nach dem Wohl'schen [1]) Verfahren dargestellte *β-Phenylhydroxylamin* in 60 proc. alkoholischer Lösung bei einer 10° möglichst nicht übersteigenden Temperatur wurde als Reactionsproduct *o-Amidobenzolsulfosäure* erhalten. Das in analoger Weise dargestellte *p-Tolylhydroxylamin* lieferte bei der Behandlung mit schwefliger Säure in 60 proc. alkoholischer Lösung *p-Toluidin-m-sulfosäure. o-Tolylhydroxylamin* gab unter den gleichen Verhältnissen *o-Amido-m-toluolsulfosäure. n-Xylyl-o-hydroxylamin* scheint unter der Einwirkung der schwefligen Säure der Säurebildung nicht mehr zugänglich zu sein. Die Versuche ergeben, dafs die Hydroxylamine der Benzolreihe mit schwefliger Säure unter Bildung von Amidosulfosäuren reagiren. Die Säuregruppe dieser Sulfosäuren nimmt mit Vorliebe eine der dem Stickstoff benachbarten (o-) Stellungen ein. Ist eine dieser Stellungen besetzt, so wird die Säurebildung ungünstig beeinflufst, was bei der o-Amido-m-toluolsulfosäure der Fall ist. Sind beide Stellungen besetzt, so scheint überhaupt keine Säurebildung einzutreten. Die nicht substituirten Hydroxylamine sind der Säurebildung am zugänglichsten. Je gröfser die Zahl der Substituenten ist, um so mehr wird dieselbe beeinträchtigt. — Im Weiteren wurde die Einwirkung von schwefliger Säure auf die Hydroxylamine des o- und p-Anisols untersucht. Es bildeten sich in beiden Fällen Körper, welche sich durch Alkalien in Anisidin und Schwefelsäure spalten liefsen. — Von ebenso geringem Erfolg begleitet wurden die Versuche zur Darstellung der Chlor- und Bromphenylhydroxylamine, sowie die Einwirkung der schwefligen Säure auf die erhaltenen geringen Mengen derselben. — Auch bei der Einwirkung von schwefliger Säure auf das *unsymmetrische Methylphenylhydrazin*, auf das aus Phtalimid und Hydroxylaminchlorhydrat gewonnene *Phtalylhydroxylamin* und auf die *Benzhydroxamsäure* wurde keine Säurebildung constatirt. — Dagegen wurde bei der Einwirkung von schwefliger Säure auf *α-Naphtylhydroxylamin* die Bildung von *1-4-Naphtylaminsulfosäure* nachgewiesen. — Bei der Einwirkung endlich von p-Toluolsulfinsäure auf Phenylhydroxylamin wurde das erwartete Anilid resp. Sulfon nicht, wohl aber neben toluolsulfosaurem Anilin ein in schneeweifsen, bei 142° schmelzenden Blättchen krystallisirender Körper, $C_7H_7SO_2-N(-C_6H_5, -OH)$, erhalten, welcher beim Behandeln mit Alkalien oder Alkoholaten in Nitrosobenzol und Toluolsulfinsäure gespalten wird. *Wt.*

[1]) Ber. 27, 1432.

Eug. Bamberger und Alex. Meyenberg[1]) machten darauf aufmerksam, dafs bei der Einwirkung von Kaliumsulfid auf benzoldiazosulfosaures Kalium bei gewöhnlicher Temperatur nicht das von v. Pechmann[2]) gewonnene sulfanilsäurehydrazo-sulfosaure Kalium, sondern das isomere *phenylhydrazindisulfosaure Kalium*, $C_6H_5NSO_3KNHSO_3K$, entsteht. Dasselbe wird auch aus Nitrosoacetanilid und schwefligsaurem Kalium und auch durch Einwirkung von Kaliumsulfit auf Isodiazobenzolkalium erhalten. Durch schwaches Erwärmen mit verdünnter Natronlauge bei Gegenwart von Wasserstoffsuperoxyd wird es in das benzoldiazosulfosaure Kalium, $C_6H_5N_2SO_3K$, von E. Fischer, durch Kochen mit Salzsäure in das phenylhydrazinmonosulfosaure Kalium, $C_6H_5NHNHSO_3K$, von Strecker-Römer, durch Erhitzen mit verdünnter Kalilauge auf 90° in das oben erwähnte sulfanilsäurehydrazo-sulfosaure Kalium, $C_6H_4(-SO_3K, -NHNHSO_3K)$, von v. Pechmann (l. c.) übergeführt. Es reducirt Fehling'sche Lösung nicht und durch kochende Salzsäure wird es in Phenylhydrazin und Schwefelsäure gespalten. *Wt.*

H. Causse[3]) veröffentlichte eine Untersuchung über die Einwirkung *von Aethylaldehyd auf Phenylhydrazin und die beiden dabei entstehenden isomeren α- und β-Triäthylidendiphenylhydrazine*. Er fand, dafs die Einwirkung von Aethylaldehyd auf Phenylhydrazin eine verschiedene ist, je nachdem sie in alkalischer, saurer oder neutraler Lösung erfolgt. Bei Anwendung einer alkalischen Lösung (Barytwasser) erhält man einen bei 53 bis 55° schmelzenden Körper, welcher eine molekulare Verbindung von Phenylhydrazin mit dem bei 60° schmelzenden α-Triäthylidendiphenylhydrazin darstellt. In saurer, weinsaurer oder essigsaurer Lösung erhält man ein Gemisch der beiden isomeren α- und β-Triäthylidendiphenylhydrazine, worin die α-Verbindung vorwaltet, und in neutraler Lösung ebenfalls ein Gemisch der beiden isomeren, worin aber die β-Verbindung vorwaltet. Das *α-Triäthylidendiphenylhydrazin*, $C_{18}H_{22}N_4$, wird am besten erhalten, indem man zu einer mit 20 g Phenylhydrazin versetzten Lösung von 25 g Natriumhyposulfit in 500 ccm Wasser eine Lösung von Aethylaldehyd in $^1/_{10}$-Normalphosphorsäure (24,6 g PO_4H_3 im Liter enthaltend) in Portionen von 5 ccm zufliefsen und die Verbindung aus der Lösung langsam auskrystallisiren läfst. Es bildet farblose, bei 60° schmelzende, an der Luft sich gelb bis roth färbende,

[1]) Ber. **30**, 374—378. — [2]) Ber. **28**, 863. — [3]) Bull. soc. chim. [3] **17**, 234; Compt. rend. **124**, 197.

hygroskopische, in kaltem Wasser wenig, in heifsem Wasser, Alkohol und Aether ziemlich leicht, in Benzol, Ligroin und Toluol weniger leicht lösliche Nadeln. Durch Mineralsäuren wird es in der Kälte zersetzt, von kaustischen Alkalien nicht angegriffen. Es reducirt Fehling'sche Lösung nicht und giebt mit Quecksilberchlorid und Silbernitrat Quecksilber resp. Silber enthaltende Niederschläge. Mit Benzaldehyd verbindet es sich zu einem in farblosen, bei 156° schmelzenden Nadeln krystallisirenden Körper von der Formel $C_{26}H_{24}N_4 . {}^1/_2 H_2O$, welcher das Halbhydrat des *Dibenzylidendiphenylhydrazins* repräsentirt. Auch mit Pyrogallol vereinigt es sich zu einem prismatische Krystalle oder Blättchen bildenden Körper, welcher sich an der Luft verändert und bei niederer Temperatur schmilzt. Das *β-Triäthylidendiphenylhydrazin*, $C_{18}H_{22}N_4$, wird am besten erhalten, wenn man eine aus 825 g Normalphosphorsäure, 25 g Phenylhydrazin und 150 g Glycerin bestehende Lösung mit einer Lösung von 25 g Aethylaldehyd, 50 g Normalphosphorsäure und 150 g Wasser in Portionen von 20 ccm versetzt. Die hier auskrystallisirende Verbindung ist ein Gemisch der beiden isomeren, worin die β-Verbindung vorherrscht, welche sich durch absoluten Alkohol, worin sie unlöslich ist, von der α-Verbindung trennen läfst. Das so gewonnene *β-Triäthylidendiphenylhydrazin*, $C_{18}H_{22}N_4$, bildet farblose, prismatische, bei 99,5° schmelzende, an der Luft und am Licht sich nicht verändernde, in kaltem Wasser gar nicht, in heifsem Wasser, Alkohol, Aether und Benzol nur wenig lösliche Krystalle. Von Säuren in der Kälte, und ebenso von Alkalien wird es nicht angegriffen, es reducirt Fehling'sche Lösung nicht und verbindet sich auch nicht, wie die α-Verbindung, mit Benzaldehyd und Pyrogallol. — Hiernach erhält man also bei der Einwirkung von Aethylaldehyd auf Phenylhydrazin bei Gegenwart von Natriumhyposulfit fast reines α-Triäthylidendiphenylhydrazin und bei der Einwirkung von Aethylaldehyd in neutraler Lösung auf das Phenylhydrazinphosphat das β-Triäthylidendiphenylhydrazin, während man in saurer Lösung Gemische der beiden in verschiedenen Verhältnissen erhält, deren Schmelzpunkte zwischen 60 und 99,5°, den Schmelzpunkten der beiden Isomeren, liegen. *Wt.*

H. Causse. Action de l'hydrate de chloral sur la phénylhydrazine. Diphénylglyoxazol et ses dérivés [1]). — Der Verfasser behauptet, dafs das schon von Reisenegger [2]) beobachtete, seiner

[1]) Compt. rend. **124**, 1029—1032; Bull. soc. chim. [3] **17**, 547—552. — [2]) Ber. **16**, 664.

Zersetzlichkeit wegen nicht analysirte Condensationsproduct des Phenylhydrazins und Chloralhydrates ein *Trichloräthylidendiphenylhydrazin*, $Cl_3C.CH(NH.NH.C_6H_5)_2$, sei. Es entsteht in farblosen, weifsen Krystallen, indem man eine Lösung von 20 g Phenylhydrazin in einem Liter 20 proc. Salmiaklösung, welche einige Minuten im Sieden erhalten worden war, nach dem Erkalten mit einer Lösung von 10 g Chloralhydrat in 100 g Wasser versetzt. Von der Mutterlauge getrennte Krystalle werden bald gelb, verlieren Salzsäure und bilden schliefslich eine feste Masse vom Aussehen des Anilinschwarz. — Wird eine 10 proc. Chloralhydratlösung allmählich eingetragen in eine Lösung von 20 g Phenylhydrazin in 800 g Normalphosphorsäurelösung und 200 g Glycerin, so bildet sich im Laufe von einigen Tagen das *Chlordiphenylglyoxal*,

$$C_6H_5.NH.N\left\langle\begin{matrix}CH\\|\\CCl\end{matrix}\right\rangle N.NH.C_6H_5.$$

Intensiv rothes Krystallpulver, unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, Aether und Chloroform. Es verliert leicht das Chloratom durch Einwirkung von Alkalien oder Essigsäureanhydrid, ammoniakalisches Bleiacetat giebt mit alkoholischer Lösung des Körpers einen rothen, chlorfreien Niederschlag. — Ersetzt man in obiger Reaction die Phosphorsäure durch eine Hyposulfitlösung des Phenylhydrazins, so entsteht das *Hydroxydiphenylglyoxazol*,

$$C_6H_5.NH.N\left\langle\begin{matrix}CH\\|\\C(OH)\end{matrix}\right\rangle N.NH.C_6H_5,$$

orangerothes Pulver, Schmelzp. 146°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether und Essigäther, aus diesen Lösungen krystallisirt es in braunen Schuppen. Gegenüber Bleiacetat verhält es sich wie das Chlorproduct. — Durch Einwirkung von Chloralhydrat auf das Doppeltartrat des Antimons und Phenylhydrazins entsteht das *Oxydiphenylglyoxazolantimonit*, $C_{28}H_{27}N_8O_3Sb$. Scharlachrothes Krystallpulver, unlöslich in Wasser, zersetzlich durch siedenden Alkohol, Säuren und Alkalien in Antimonoxyd und Hydroxydiphenylglyoxazol. — Durch Einwirkung von Barytwasser auf die alkoholische Lösung des Chlor- oder Hydroxydiphenylglyoxazols entsteht die *Barytverbindung* eines ätherartigen Complexes

$$Ba\left\langle\begin{matrix}C_{14}H_{12}N_4.O.C_{14}H_{13}N_4\\C_{14}H_{12}N_4.O.C_{14}H_{13}N_4\end{matrix}\right.,$$

orangegelbes, in Wasser unlösliches, leicht zersetzliches Pulver.

v. N.

H. Causse[1]) berichtete über die Darstellung von *Tribenzylidendiphenylhydrazin und Dibenzylidentriphenylhydrazin* und ihre Umwandlung in Dibenzylidendiphenyltetrazol. Er erhielt das *Tribenzylidendiphenylhydrazin*, $C_{33}H_{28}N_4 . 2 H_2O$, durch Behandeln des durch Kochen einer mit Phenylhydrazin gesättigten, wässerigen Weinsäurelösung mit frischem Antimonoxyd gewonnenen Phenylhydrazin-Antimonoxydtartrats mit einer Lösung von Benzaldehyd in 40 proc. Alkohol in farblosen, mikroskopischen, schon bei 120° sich zersetzenden und bei 154° schmelzenden, in Wasser, Benzol und Chloroform unlöslichen, in kaltem Alkohol wenig löslichen Nadeln. Beim Behandeln mit siedendem Alkohol wird es in das farblose Nadeln bildende Dibenzylidendiphenyltetrazol umgewandelt. Das durch Behandeln einer Lösung von Phenylhydrazin (20 g) und Essigsäureanhydrid (20 g) in Alkohol (150 ccm) mit einer Lösung von Benzaldehyd (20 g) in Alkohol (100 ccm) gewonnene *Dibenzylidentriphenylhydrazin*, $C_{32}H_{20}N_6$, krystallisirt in mikroskopischen, in Wasser nicht, in kaltem Alkohol ziemlich löslichen, bei 110° sich schon zersetzenden und bei 154 bis 155° schmelzenden Nadeln und wird durch Kochen mit Alkohol, ebenso wie das Tribenzylidendiphenylhydrazin, leicht in Dibenzylidendiphenyltetrazol umgewandelt. *Dibenzylidendiphenylhydrazinantimonit*, $C_{26}H_{23}N_4OSb$, durch Behandeln der Mutterlauge des Phenylhydrazinantimonoxydtartrats mit Benzaldehyd dargestellt, bildet farblose Nadeln und wird ebenfalls leicht in Dibenzylidendiphenyltetrazol übergeführt. Das in gleicher Weise wie das Antimonit durch Einwirkung von Benzaldehyd auf das Arsenigsäurephenylhydrazintartrat erhaltene *Dibenzylidendiphenylhydrazinarsenit*, $C_{26}H_{26}N_4O_4As_2$, gleicht in seinen Eigenschaften völlig dem Antimonit, nur scheint es viel beständiger zu sein. Beim Behandeln mit siedendem Alkohol wird es in arsenige Säure und Dibenzylidendiphenyltetrazol zersetzt. *Wt.*

H. Causse. Sur un nouveau dérivé le phénylisindazol, obtenu par l'action de l'aldéhyde salicylique sur la phénylhydrazine[2]). — Trägt man eine Lösung von 30 g Salicylaldehyd in 100 ccm Alkohol in eine kalte Lösung von 30 g Phenylhydrazin, 10 g Essigsäureanhydrid und 150 ccm Alkohol, so erhitzt sich die Masse und nach dem Abkühlen auf 8 bis 10° scheidet sich eine weifse Krystallmasse aus, die nach Abpressen und Umkrystallisiren aus Alkohol die Zusammensetzung eines *Phenylisindazols* aufweist. Der Körper ist offenbar aus dem primär gebildeten Hydrazon in Folge des Wasseraustritts entstanden:

---

[1]) Bull. soc. chim. [3] 17, 480. — [2]) Compt. rend. 124, 505—506.

$$C_6H_4\langle{}^{CH=N.NHC_6H_5}_{OH} = H_2O + C_6H_4\langle{}^{CH}_{N}\rangle N \quad (N-C_6H_5)$$

prismatische Nadeln, Schmelzp. 142°. Unlöslich in Wasser, wenig löslich in kaltem Alkohol, Aether und Benzin. Der Körper erwies sich beständig gegen Einwirkung von Alkalilaugen, Eisenchlorid, Fehling'scher Lösung, Essigsäure- resp. Benzoësäureanhydrid, Jodalkylen und gegen Natriumnitrit in essigsaurer Lösung. *v. N.*

E. Fischer[1]) wies in einer Mittheilung über *Phenylhydrazone der Aldehyde* darauf hin, dafs das von Causse[2]) beschriebene α- und β-Triäthylidendiphenylhydrazin mit dem von ihm[3]) dargestellten *Acetaldehydphenylhydrazon* identisch ist, welches in zwei isomeren Formen vom Schmelzp. 63 bis 65° und 98 bis 101° existirt, welche gegenseitig in einander übergeführt werden können. Ebenso wies er nach, dafs das Tribenzylidendiphenylhydrazin von Causse (l. c.) mit dem *Benzaldehydphenylhydrazon* und das Phenylisindazol, $C_{13}H_{10}N_2$, von Causse[4]) mit dem von ihm[5]), Roessing[6]) und Biltz[7]) beschriebenen Salicylphenylhydrazon identisch ist. *Wt.*

C. Goldschmidt in Frankfurt a. M. Verfahren zur Darstellung eines Farbstoffes aus Methylal und as-Methylphenylhydrazin. D. R.-P. Nr. 92470[8]). — As-Methylphenylhydrazin wird in Salzsäure gelöst und in die Lösung unter guter Kühlung langsam Methylal eingetragen. Nach 24 Stunden hat sich ein dunkel blaugrüner, krystallinischer *Farbstoff* ausgeschieden, welcher abgesaugt und mit verdünnter Salzsäure, Wasser und Aether gewaschen wird. Er färbt Seide und Wolle aus saurem Bade und tannirte Baumwolle in luft- und lichtbeständigen grünen Tönen an. *Sd.*

H. R. Vidal in Paris. Darstellung von Triphenylmethanfarbstoffen. Franz. Pat. Nr. 264512[9]). — Man erhält neue *Triphenylmethanfarbstoffe*, wenn man Hydrazin und monosubstituirte Hydrazine (Phenylhydrazin) mit den mono-, di- und tricarboxylirten Derivaten des Triphenyloxycarbinols, des Triphenylamidooxycarbinols und des Triphenylamidocarbinols (deren Carboxyl-

---

[1]) Ber. 30, 1240. — [2]) Dieser JB., S. 2719; Bull. soc. chim. [3] 17, 234. — [3]) Ber. 29, 793. — [4]) S. vorstehendes Referat. — [5]) JB. f. 1884, S. 1623 f. — [6]) JB. f. 1884, S. 1041 ff. — [7]) Ber. 27, 2288. — [8]) Patentbl. 18, 431. — [9]) Chemikerzeit. 21, 879.

gruppen in Meta- oder Orthostellung zur Amido- oder Oxygruppe stehen) längere Zeit (12 Stunden) erhitzt (100°). *Sd.*

Gaetano Minunni. Ueber einige Derivate des α-Benzylphenylhydrazins [1]). — Minunni hat [2]) eine neue Darstellungsweise für das α-Benzylphenylhydrazin angegeben, nach welcher man einfach Benzylchlorid auf Phenylhydrazinnatrium einwirken läfst im Verhältnifs der Gleichung:

$$2\,C_6H_5NHNH_2 + ClCH_2.C_6H_5 = C_6H_5N(CH_2C_6H_5).NH_2 + C_6H_5NH.NH_2.HCl.$$

Ausbeute fast quantitativ. Er condensirte dieses so bequem zugänglich gewordene secundäre Hydrazin mit verschiedenen Aldehyden und mit Harnstoff. Letzterer lieferte nicht das erwartete Benzylphenylsemicarbazid

$$C_6H_5N(CH_2C_6H_5).NH.CO.NH_2,$$

sondern einen Körper von der Zusammensetzung $C_{39}H_{34}N_4$, der in fast weifsen, bei 108 bis 109° schmelzenden Nadeln krystallisirt und weiter untersucht werden soll. Die unten aufgezählten Hydrazone bildeten sich in glatter Reaction, dagegen gelang die Condensation mit Propylaldehyd nicht. Auch mit Benzil und Dibenzalaceton liefs sich das Hydrazin nicht condensiren. Ebenso gelang es nicht, Benzonitril mit Benzylphenylhydrazin zur Reaction zu bringen. Cuminalbenzylphenylhydrazon, $C_6H_4(C_3H_7)CH:N.N(C_7H_7)C_6H_5$, fast weifse Nadeln vom Schmelzp. 89 bis 90°; Anisalbenzylphenylhydrazon, $C_6H_4(OCH_3)CH:N.N(C_7H_7)C_6H_5$, gelbliche Nadeln vom Schmelzp. 135 bis 136°; m-Nitrobenzalbenzylphenylhydrazon, $C_6H_4(NO_2)CH:N.N(C_7H_7)C_6H_5$, gelbe Nadeln vom Schmelzp. 140 bis 141°; Furfuralbenzylphenylhydrazon, $C_4H_3O.CH:N.N(C_7H_7)C_6H_5$, gelbliche Nädelchen vom Schmelzp. 138°; o-Oxybenzalbenzylphenylhydrazon, $C_6H_4(OH).CH:N.N(C_7H_7).C_6H_5$, weifse Nadeln vom Schmelzp. 117,5°; Acetyl-o-oxybenzalbenzylphenylhydrazon, $CH_3CO.O.C_6H_4.CH:N.N(C_7H_7)C_6H_6$, centimeterlange, weifse Nadeln vom Schmelzp. 141,5 bis 142°. *Mg.*

Gaetano Minunni. Ueber die Constitution des Dehydrobenzalphenylhydrazons und über die Verwandlung desselben in

---

[1]) Gazz. chim. ital. 27, II, 235—244. — [2]) JB. f. 1892, S. 1448.

Dibenzaldiphenylhydrotetrazon [1]. — Verfasser hat im vorigen Jahre [2]) einige Versuche mitgetheilt über das Verhalten des Dibenzaldiphenylhydrotetrazons und des Dehydrobenzalphenylhydrazons gegen Benzoylchlorid und diese Arbeit fortgesetzt, indem er noch die Einwirkung von Acetylchlorid und Essigsäureanhydrid studirte, um die chemische Constitution der zwei isomeren Oxydationsproducte des Benzalphenylhydrazons aufzuklären. Er kommt zu dem Resultat, dafs es sich hier um structurelle, nicht sterische Isomerie handelt. — Beim Erhitzen von Dehydrobenzalphenylhydrazon mit Benzoylchlorid auf 100° entsteht eine bei 211 bis 213° schmelzende Substanz von der Formel $(C_{14}H_{10}N)_x$, während bei 95 bis 97° ein bei 173° schmelzender Körper sich bildet, der sich beim Umkrystallisiren aus kochendem Alkohol in eine neue, bei 186° schmelzende Verbindung umlagert; beides sind Monobenzoylderivate des Dehydrobenzalphenylhydrazons, $C_{26}H_{21}N_4(COC_6H_5)$. Ebenso wurde mit Acetylchlorid und Essigsäureanhydrid ein Monoacetylderivat vom Schmelzp. 124 bis 125,5° erhalten. Sowohl Benzoyl- wie Acetylderivat lassen sich leicht verseifen unter Rückbildung des Dehydrobenzalphenylhydrazins. Dibenzoyl- oder Diacetylderivate zu erhalten, gelang nicht. Auf Grund dieses Verhaltens wird dem Dehydrobenzalphenylhydrazin die Structurformel

$$\begin{array}{l} C_6H_5C:N.NHC_6H_5 \\ \quad\;\; | \\ C_6H_5N.N:CH.C_6H_5 \end{array}$$

ertheilt, die durch das Verhalten bei der Reduction, durch welche Benzalphenylhydrazon regenerirt wird, Bestätigung findet. Das Dibenzaldiphenylhydrotetrazon liefert ebenfalls bei der Reduction Benzalphenylhydrazon, enthält aber keinen Imidwasserstoff, denn es giebt weder ein Acetyl- noch ein Benzoylderivat. Deshalb wird demselben die Formel

$$\begin{array}{l} C_6H_5.CH:N.N.C_6H_5 \\ C_6H_5.CH:N.N.C_6H_5 \end{array}$$

ertheilt, die auch v. Pechmann angenommen hat. Man hat es also bei dieser Oxydationsmethode des Benzalphenylhydrazons mit zwei verschiedenen Reactionen zu thun. In der einen tritt eine Condensation zweier Moleküle ein unter Austritt je eines Imidwasserstoffes und Bildung einer Kette von vier N-Atomen. In der anderen giebt ein Molekül ein H der NH-Gruppe, das andere Molekül ein H der CH-Gruppe ab und es entsteht eine C-N-Bindung. Bei der Oxydation der Aldehydrazone nach Japp und

[1]) Gazz. chim. ital. 27, II, 244—263. — [2]) JB. f. 1896, S. 1949.

Klingemann (Erhitzen an der Luft) treten 2 Mol. zusammen unter Austritt je eines CH-Wasserstoffs und Bildung einer C-C-Bindung:

$$\begin{array}{r} C_6H_5 \\ C_6H_5.CH:N{-}NH \\ C_6H_5.CH:N.NH \\ C_6H_5 \end{array} \xrightarrow[\text{Hydrotetrazon (Minunni)}]{\text{Bildung von}} \begin{array}{r} C_6H_5 \\ C_6H_5.CH:N.N \\ C_6H_5.CH:N.N \\ C_6H_5 \end{array}$$

$$\begin{array}{r} C_6H_5 \\ C_6H_5.CH:N.NH \\ C_6H_5.CH:N:CH \\ C_6H_5 \end{array} \xrightarrow[\text{Dehydrohydrazon (Minunni)}]{\text{Bildung von}} \begin{array}{r} C_6H_5 \\ C_6H_5.CH:N.N \\ C_6H_5.NH:N.C \\ C_6H_5 \end{array}$$

$$\begin{array}{r} C_6H_5 \\ C_6H_5.NH.N:CH \\ C_6H_5.NH.N:CH \\ C_6H_5 \end{array} \xrightarrow[\text{Osazon (Japp u. Klingemann)}]{\text{Bildung von}} \begin{array}{r} C_6H_5 \\ C_6H_5.NH.N:C \\ C_6H_5.NH.N:C \\ C_6H_5 \end{array}$$

Für das Vorhandensein einer Imidgruppe im Dehydrobenzalphenylhydrazon spricht auch das Verhalten gegen salpetrige Säure. Es wurde eine ölige Substanz, allerdings nicht analysenrein, isolirt, welche deutlich die Liebermann'sche Reaction gab. Neben diesem Oel wurde Dibenzaldiphenylhydrotetrazon als Einwirkungsproduct nachgewiesen. Die Phenylhydrotetrazone und die Dehydrophenylhydrazone sind also im Stande, wie die α- und β-Aldoxime in einander überzugehen nach dem Schema

$$\begin{array}{r} C_6H_5 \\ | \\ C_6H_5.CH:N.N \\ | \\ C_6H_5.CH:N.N \\ | \\ C_6H_5 \end{array} \quad \begin{array}{c} \xrightarrow{\qquad\qquad} \\ \text{Einwirkung von Wärme} \\ \xleftarrow{\qquad\qquad} \\ \text{Einwirkung von } N_2O_3 \end{array} \quad \begin{array}{r} C_6H_5 \\ | \\ C_6H_5.CH:N.N \\ | \\ C_6H_5.NH.N:C \\ | \\ C_6H_5 \end{array}$$

Das Monobenzoyldehydrobenzalphenylhydrazon krystallisirt aus Benzol mit $^1/_2$ Mol. Krystallbenzol in Form eines weifsen Pulvers und schmilzt bei 173 bis 173,5°. Aus Alkohol krystallisirt, schmilzt es bei 187 bis 188° und bildet weifse, nadelförmige Krystalle. Beide Producte geben genau übereinstimmende Analysen. Beide Körper geben bei der Verseifung mit alkoholischer Kalilauge eine bei 197 bis 199° schmelzende, in feinsten, weifsen Nädelchen krystallisirende Substanz. Die Analysen, die blaue Färbung mit conc. H_2SO_4 und der Schmelzpunkt charakterisiren den Körper

als Dehydrobenzalphenylhydrazon. In beiden Fällen wurde Benzoësäure als Nebenproduct nachgewiesen. Das Acetyldehydrobenzalphenylhydrazon krystallisirt in gelblichen, prismatischen Krystallen und schmilzt bei 124 bis 125°. Aus Alkohol wiederholt umkrystallisirt, bleibt der Schmelzpunkt constant. Bei der Verseifung wird das Dehydrobenzalphenylhydrazon regenerirt. Den Oxydationsproducten der Hydrazone kommt also die allgemeine Formel

$$\begin{array}{l} R.CH:N.N.C_6H_5 \\ | \\ R.CH.N.N.C_6H_5 \end{array}$$

zu. In allen Fällen, wo neben den entsprechenden Tetrazonen noch zwei weitere Isomere beobachtet wurden, ist die Frage noch nicht entschieden, welchen von beiden die Formel

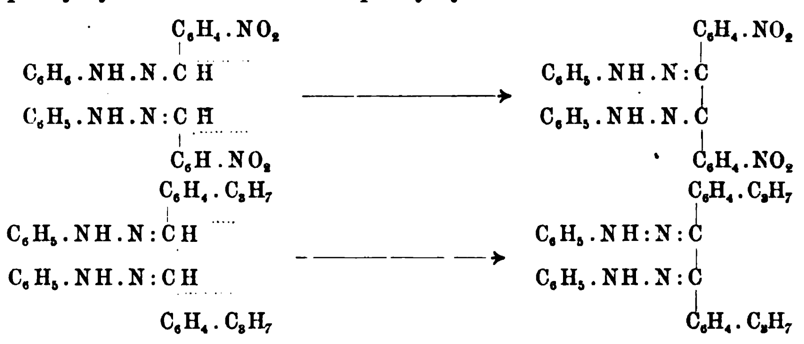
$$\begin{array}{r} R.CH:N.N.C_6H_5 \\ | \\ C_6H_5.NH.N:C.R \end{array}$$

zukommt. In der folgenden Tabelle werden die als bewiesen betrachteten Formeln der Oxydationsproducte zusammengestellt:

Diphenylhydrotetrazone:	Dehydrophenylhydrazone:
$\begin{array}{l} C_6H_5.CH:N.N.C_6H_5 \\ \vert \\ C_6H_5.CH:N.N.C_6H_5 \end{array}$	$\begin{array}{l} C_6H_5.CH:N.N.C_6H_5 \\ \vert \\ C_6H_5.NH.N:C.C_6H_5 \end{array}$
Dibenzaldiphenylhydrotetrazon, Schmelzp. 180°.	Dehydrobenzalphenylhydrazon, Schmelzp. 198 bis 200°.
$\begin{array}{l} NO_2.C_6H_4.CH:N.N.C_6H_5 \\ \vert \\ NO_2.C_6H_4.CH:N.N.C_6H_5 \end{array}$	$\begin{array}{l} NO_2.C_6H_4.CH:N.N.C_6H_5 \\ \vert \\ C_6H_5.NH.N:C.C_6H_4NO_2 \end{array}$
Di-m-nitrobenzaldiphenylhydrotetrazon, Schmelzp. 148°.	Dehydrometanitrobenzolphenylhydrazon, Schmelzp. 193 bis 194°.
$\begin{array}{l} CH_3O.C_6H_4.CH:N.N.C_6H_5 \\ \vert \\ CH_3O.C_6H_4.CH:N.N.C_6H_5 \end{array}$	$\begin{array}{l} CH_3O.C_6H_4.CH.N.N.C_6H_5 \\ \vert \\ C_6H_5.NH.N:C.C_6H_4.CH_3O \end{array}$
Dianisaldiphenylhydrotetrazon, Schmelzp. 152°.	Dehydroanisalphenylhydrazon, Schmelzp. 190°.
$\begin{array}{l} C_3H_7.C_6H_4.CH:N.N.C_6H_5 \\ \vert \\ C_3H_7.C_6H_4.CH:N.N.C_6H_5 \end{array}$	$\begin{array}{l} C_3H_7.C_6H_4.CH:N.N.C_6H_5 \\ \vert \\ C_6H_5.NH.N.C.C_6H_4.C_3H_7 \end{array}$
Dicuminaldiphenylhydrotetrazon, Schmelzp. 156,5 bis 157,5° oder 159,5 bis 160°.	Dehydrocuminalphenylhydrazon, Schmelzp. 151,5 bis 152°.
$\begin{array}{l} C_4H_3O.CH:N.N.C_6H_5 \\ \vert \\ C_4H_3O.CH:N.N.C_6H_5 \end{array}$	$\begin{array}{l} C_4H_3O.CH:N.N.C_6H_5 \\ \vert \\ C_6H_5.NH.N:C.C_4H_3O \end{array}$
Difurfuralphenylhydrotetrazon, Schmelzp. 135 bis 136°.	Dehydrofurfuralphenylhydrazon, Schmelzp. 157 bis 158° oder 159 bis 161°.

Bezüglich der beiden bei 244 bis 245° und bei 215 bis 219° schmelzenden Körper, die bei der Einwirkung von Wärme auf

Di-m-nitrobenzaldiphenylhydrotetrazon und Dicuminaldiphenylhydrotetrazon entstehen und als zu den Isodehydrophenylhydrazonen gehörig bezeichnet wurden, wird auf die Möglichkeit hingewiesen, dafs hier wahre Dehydrohydrazone vorliegen und dafs ihre bei 193 bis 194° bezw. 151,5 bis 152° schmelzenden Isomeren Substitutionsproducte des Osazons des Benzils wären, entstanden nach der Japp und Klingemann'schen Reaction durch Eliminirung zweier Aldehydwasserstoffe aus 2 Mol. m-Nitrobenzalphenylhydrazon und Cuminalphenylhydrazon nach dem Schema:



Doch ist die Möglichkeit nicht ausgeschlossen, dafs diese Dibenzilformeln den bei 244 bis 245° bezw. 215 bis 219° schmelzenden Körpern zukommen. Wäre diese Vermuthung richtig, so wären die Diphenylhydrotetrazone im Stande, sich durch Einwirkung der Wärme nicht nur in Dehydrophenylhydrazone, sondern in gewissen Fällen auch in Osazone zu verwandeln. *Mg.*

Gaetano Minunni. Weitere Untersuchungen über die Isomerieerscheinungen der Oxydationsproducte der Hydrazone [1]. — Verfasser verweist darauf, dafs bisher die Anschauung begründet schien, als ob die Condensationsproducte der Aldehyde und Ketone mit den Hydrazinen viel weniger zu Isomeriebildungen befähigt wären als die Aldoxime und Ketoxime, da nur wenige und zweifelhafte Isomeriefälle bekannt waren. Seine Studien über die Oxydationsproducte der Aldehydrazone haben jedoch gezeigt, dafs der Ersatz der $=NOH$-Gruppe durch $=N.NH.C_6H_5$ in dieser Beziehung keinen hemmenden Einflufs ausübt, dafs vielmehr die Oxydationsproducte der Aldehydrazone und Ketohydrazone ausgesprochene Neigung, sich zu isomerisiren, bekunden. Im vergangenen Jahre [2] hat Verfasser die Resultate seiner Untersuchung

[1] Gazz. chim. ital. 27, II, 215—235. — [2] JB. f. 1896, S. 1949.

über den Einflufs von Oxydationsmitteln auf Benzalphenylhydrazon veröffentlicht und gezeigt, dafs dabei zwei isomere Producte entstehen, die sich in einander überführen lassen. Der weitere Verfolg dieser Studien hat nun ergeben, dafs, wenn die Tendenz zu Isomeriebildungen auch im Allgemeinen den Aldehydrazonen abgeht, sie sich doch bei deren Oxydationsproducten in hohem Grade ausgeprägt findet, so dafs also eine deutliche Analogie zwischen den Oximen und den Oxydationsproducten der aromatischen Hydrazone besteht. Das Dibenzaldiphenylhydrotetrazon und das Dehydrobenzalphenylhydrazon, die beiden Oxydationsproducte des Benzalphenylhydrazons, sind, abgesehen von ihrer Isomerie, auch wegen ihres chemischen Verhaltens interessant. Dibenzaldiphenylhydrotetrazon geht durch Einwirkung von Wärme in sein Isomeres über und reagirt, obwohl es keinen Imid-Wasserstoff enthält, mit grofser Leichtigkeit mit Benzoylchlorid unter Bildung verschiedener Producte je nach den Operationsbedingungen. Bei der Temperatur eines kochenden Salzwasserbades entsteht der Hauptsache nach ein sauerstofffreies Product der Formel $(C_{14}H_{10}N)_x$, Schmelzp. 211 bis 213°, welches auch bei Einwirkung von Benzoylchlorid auf Benzyl-β-osazon,

$$\begin{array}{l} C_6H_5.C:N.NH.C_6H_5 \\ \quad\quad | \\ C_6H_5.C:N.NH.C_6H_5 \end{array},$$

Schmelzp. 225°, entsteht. Dehydrobenzalphenylhydrazon, bei 100° mit Benzoylchlorid behandelt, liefert neben viel Harz etwas des bei 211 bis 213° schmelzenden Körpers, bei 95° dagegen mit guter Ausbeute ein bei 173° schmelzendes Product. Letzteres geht bei Behandlung mit kochendem Alkohol in eine neue, bei 186° schmelzende Verbindung von der Formel $C_{26}H_{21}N_4(COC_6H_5)$ über. Das Studium der Derivate des Benzaldehyds bezüglich des Verhaltens der Oxydationsproducte der Aldehydrazone ergab neben der oben ausgesprochenen Gesetzmäfsigkeit noch einen neuen, interessanten Fall von Isomerie (vorstehende Referate). Untersucht wurden m-Nitrobenzaldehyd, Anisaldehyd, Cuminol und Furfurol, wobei stets in ätherischer Lösung gearbeitet und als Oxydationsmittel in allen Fällen Amylnitrit verwendet wurde. Alle so erhaltenen Hydrazone lieferten direct zwei isomere Oxydationsproducte von analoger Zusammensetzung wie die entsprechenden Derivate des Benzalphenylhydrazons. Das Studium der Einwirkung der Wärme auf die vier Hydrotetrazone ergab, dafs sie, mit Ausnahme des Difurfuraldiphenylhydrotetrazons, welches verharzte, sich bei ihrer Schmelztemperatur in isomere Producte verwandeln,

sich also ebenso verhalten wie Dibenzaldiphenylhydrazon. Sonach kann die Isomerisirung durch Wärme als eine allgemeine Eigenschaft der Hydrotetrazone betrachtet werden. Diese Producte molekularer Umlagerung sind aber in einigen Fällen verschieden von den Producten, welche direct durch Oxydation der Hydrazone zusammen mit den Hydrotetrazonen entstehen, so dafs also in diesen Fällen von *einem* Hydrazon *drei isomere* Oxydationsproducte bekannt sind. So wurden bei den Hydrotetrazonen des m-Nitrobenzaldehyds und des Cuminols drei Isomere beobachtet. Es wird zunächst von der Aufstellung von Structurformeln für die Oxydationsproducte abgesehen und darauf verwiesen, dafs die sowohl von ihm als von v. Pechmann dem Benzalphenylhydrazon ertheilte Formel

$$\begin{array}{l} C_6H_5.CH:N.N.C_6H_5 \\ \qquad\qquad\quad | \\ C_6H_5.CH:N.N.C_6H_5 \end{array}$$

jetzt nach der Auffindung der isomeren Oxydationsproducte nicht mehr als genügender Ausdruck der Structur betrachtet werden könne. Auch die Nomenclatur der neuen Verbindungen ist einstweilen nur provisorisch und wird der Name Diphenylhydrotetrazone beibehalten für diejenigen Oxydationsproducte, welche analoge Eigenschaften wie das bei 180° schmelzende Derivat des Benzalphenylhydrazons haben, nämlich in gelben Nadeln krystallisiren, unter den Isomeren sich am wenigsten leicht in Benzol lösen, mit concentrirter H_2SO_4 eine blaue Färbung geben und sich unter dem Einflufs von Wärme umlagern. Für die anderen Oxydationsproducte wurde der allgemeine Name Dehydrophenylhydrazone beibehalten; sie sind am leichtesten löslich in Benzol, krystallisiren in weifsen Nadeln, die sich leicht bräunen, und einige geben die blaue Farbenreaction mit concentrirter H_2SO_4. Isodehydrophenylhydrazone werden die Körper genannt, welche durch Einwirkung von Wärme und chemischen Agentien in Folge molekularer Umlagerung entstehen und von den directen Producten der Oxydation verschieden sind. Verfasser war noch nicht in der Lage, systematische Molekulargewichtsbestimmungen zu machen, was neben der Ausdehnung der Untersuchung auf andere Aldehyde und Ketone, auch der aliphatischen Reihe, für später in Aussicht gestellt wird. Durch Oxydation des m-Nitrobenzalphenylhydrazons entsteht ein Gemisch von Di-m-nitrobenzaldiphenylhydrazon, Schmelzp. 147°, und Dihydro-m-nitrobenzalphenylhydrazon, Schmelzp. 190 bis 194°, je nach der Schnelligkeit des Erhitzens. Di-m-nitrobenzaldiphenylhydrotetrazon lagert sich bei

154° um zu dem bei 244 bis 245° schmelzenden Isodehydro-m-nitrobenzalphenylhydrazon. Anisalphenylhydrazon giebt bei der Oxydation Dianisaldiphenylhydrotetrazon vom Schmelzp. 152°, das in schlechter Ausbeute auch durch Oxydation mittelst HgO erhalten wurde, und Dehydroanisaldiphenylhydrazon, Schmelzp. 190°. Bei 147° lagert sich das Dianisaldiphenylhydrotetrazon um in das bei 189 bis 190° schmelzende Dehydroanisalphenylhydrazon. Cuminalphenylhydrazon liefert bei der Oxydation das entsprechende Hydrotetrazon, das zwischen 156 und 160° unter theilweiser Zersetzung schmilzt, und Dehydrotetrazon vom Schmelzp. 151,5 bis 152°. Das Hydrotetrazon lagert sich bei 165° um in das Isodehydrocuminalphenylhydrazon vom Schmelzp. 215 bis 219°. Aus Furfuralphenylhydrazon wurden die analogen Oxydationsproducte erhalten, nämlich Difurfuraldiphenylhydrotetrazon, das bei 135 bis 136° unter Zersetzung schmilzt, und das Dehydrohydrazon vom Schmelzp. 155,5 bis 161° je nach der Schnelligkeit des Erhitzens. *Mg.*

A. Arnold[1]) veröffentlichte einige Mittheilungen zur Kenntniſs der *Ketonhydrazone aromatischer Hydrazine.* Er fand in Uebereinstimmung mit Vahle[2]), daſs das früher von Reisenegger[3]) und Michaelis und Schmidt[4]) dargestellte *Acetonphenylhydrazon* bei Gegenwart von wenig Wasser unter Bildung eines Hydrates von der Formel $C_6H_5NHN{=}C(CH_3)_2 . H_2O$ gelbe, bei 16° schmelzende Krystalle liefert, während das reine, wasserfreie Acetonphenylhydrazon bei 42° schmilzt, daſs dasselbe sich mit Phenylsenföl[5]) zu einer festen, krystallisirten Verbindung $C_6H_5NHCSN(C_6H_5)N{=}C(CH_3)_2$ vereinigt, und mit Phenylisocyanat eine weiſse, feine, bei 196° schmelzende, in fast allen Lösungsmitteln sehr schwer lösliche Nadeln bildende Verbindung liefert, welche auch beim Erwärmen des Phenylhydrazons vom Methyläthylketon und des Aethylidenphenylhydrazons mit Phenylisocyanat entsteht. Mit Isocyansäure (cyansaures Kalium und Salzsäure) vereinigt sich das Acetonphenylhydrazon zu dem *Acetonphenylhydrazonsemicarbazid*, $C_6H_5N(CONH_2)N{=}C(CH_3)_2$, welches aus verdünntem Alkohol in weiſsen, bei 140° schmelzenden, in Alkohol leicht, in Aether und Benzol schwerer löslichen Nadeln krystallisirt und beim Kochen mit Wasser unter Abspaltung von Aceton in Phenylhydrazinsemicarbazid übergeht. Von dem schon von E. Fischer[6]) dargestellten Methyläthylketonphenylhydrazon, wel-

[1]) Ber. 30, 1015. — [2]) Inaugural-Dissertat. Rostock 1893. — [3]) JB. f. 1883, S. 803. — [4]) JB. f. 1889, S. 1265 ff. — [5]) Ber. 27, 1513. — [6]) JB. f. 1886, S. 1140 ff.; Ann. Chem. 136, 119.

ches ein unter 100 mm Druck bei 190° siedendes, hellgelbes, nicht erstarrendes Oel darstellt, wurde durch sechsstündiges Erhitzen desselben mit Phenylsenföl im geschlossenen Rohre auf 120° das *Phenylsulfosemicarbazid*, $C_6H_5N(CSNHC_6H_5)N{=}C(CH_3)(C_2H_5)$, in feinen, bei 174° schmelzenden, in Alkohol, Aether, Benzol und auch in verdünnter Schwefelsäure löslichen Nadeln gewonnen. Das in derselben Weise, wie das entsprechende Derivat des Acetonphenylhydrazins erhaltene *Phenylsemicarbazid*, $C_6H_5N(CONH_2)N{=}C(CH_3)(C_2H_5)$, bildet feine, bei 168° schmelzende Blättchen. Von dem schon von Raschen[1]) dargestellten Aceton-p-tolylhydrazin endlich stellte Verfasser noch folgende Salze dar: Das *salzsaure Salz*, $(CH_3)C_6H_4NHN{=}C(CH_3)_2.HCl$, bildet feine, bei 135° schmelzende Nadeln. Das *bromwasserstoffsaure Salz*, $(CH_3)C_6H_4NHN{=}C(CH_3)_2.HBr$, krystallisirt ebenfalls in Nadeln vom Schmelzp. 195°. Das *salpetersaure Salz* hat die Formel $(CH_3)C_6H_4NHN{=}C(CH_3)_2.HNO_3$. Das durch sechsstündiges Erhitzen des Hydrazons mit Phenylsenföl auf 120° und Umkrystallisiren aus Alkohol gewonnene *Phenylsulfosemicarbazid*, $(CH_3)C_6H_4N(CSNHC_6H_5)N{=}C(CH_3)_2$, stellt weifse, bei 164° schmelzende Nadeln dar. *Wt.*

P. C. Freer[2]) veröffentlichte eine Untersuchung über die *Constitution einiger Hydrazone.* Er hatte früher[3]) darauf hingewiesen, dafs die an der Luft leicht Oxydation erleidenden Hydrazone der Wirklichkeit nach wohl als Hydrazide aufzufassen seien, und fand nun bei der Untersuchung des *Acetonphenylhydrazons*, dafs dasselbe beim Bromiren in absolut ätherischer Lösung quantitativ in das *bromwasserstoffsaure Salz des Aceton-p-bromphenylhydrazons* übergeführt wird. Das aus dem bromwasserstoffsauren Salze durch Alkalien freigemachte *Aceton-p-bromphenylhydrazon* verwandelt sich bei der freiwilligen Oxydation durch die Luft in einen Körper, welcher seiner Zusammensetzung nach als *p-Brombenzolazoisopropylen* aufzufassen ist, in grofsen, gelben, rothstichigen, bei 33° schmelzenden und oberhalb dieser Temperatur sich stürmisch zersetzenden, beim raschen Erhitzen verpuffenden Prismen krystallisirt, durch Natriumamalgam in alkoholischer Lösung in das ursprüngliche Aceton-p-bromphenylhydrazon zurückverwandelt wird und beim Behandeln mit Brom in Chloroformlösung ein krystallinisches *Perbromid* von der Formel $C_9H_9N_2Br_6$ liefert. Dasselbe wird aus heifsem Alkohol in schönen, gelben, rhomboëdrischen, bei 91° unter Zersetzung schmelzenden Krystallen erhalten. Läfst man die alkoholische Lösung langsam

[1]) JB. f. 1887, S. 1225 ff. — [2]) Ber. 30, 736. — [3]) Ann. Chem. **283**, **391**.

verdunsten, so erhält man ein zweites, in Nadeln krystallisirendes, bei 102° schmelzendes *Perbromid* von der Formel $C_9H_9N_2Br_5$. Durch Natriumamalgam werden beide Körper wieder in Aceton-p-bromphenylhydrazon zurückverwandelt; durch Kochen mit Wasser werden sie unter Abscheidung von Brom zersetzt. *Acetophenonphenylhydrazon* wird ebenfalls durch Brom in *Acetophenon-p-bromphenylhydrazon* verwandelt, und dieses liefert bei der vorsichtigen Oxydation an der Luft ebenfalls einen schönen, gelben, krystallinischen, explosiven, bei 48° unter stürmischer Zersetzung schmelzenden Körper, welcher von Brom glatt in ein gelbes, krystallisirtes, bei 180° schmelzendes *Perbromid* übergeführt wird. Im Vergleich zu diesen Hydrazonen verhält sich der allgemein als Hydrazid anerkannte *Phenyl-β-azocrotonsäureäther* von Bender[1]) und Nef[2]) ganz anders. Er liefert mit Brom kein Perbromid, sondern unter heftiger Bromwasserstoffentwickelung schmierige Zersetzungsproducte, und beim Behandeln mit Bromwasserstoff in ätherischer Lösung wird er vollständig in andere, anscheinend bromirte Pyrazolonderivate umgewandelt. *Wt.*

Eug. Bamberger[3]) wies in einer Notiz über *Formylphenylhydrazin* darauf hin, dafs dasselbe sich beim zweistündigen Erhitzen anfangs auf 220° und später auf 190 bis 210° in Wasser und *Diphenyltetrazolin*, $C_{14}H_{12}N_4$, spaltet, welches letztere aus Benzol oder Alkohol in weifsen, seideglänzenden, bei 179 bis 180° schmelzenden Nadeln krystallisirt. Die Ausbeute an Diphenyltetrazolin ist aber immer nur gering. Auf analoge Weise Dimethyldiphenyltetrazolin aus dem Acetylphenylhydrazin zu erhalten, gelang nicht. *Wt.*

Das der Gesellschaft für chemische Industrie in Basel[4]) patentirte Verfahren zur *Darstellung von Hydrazonnaphtolsulfosäuren* beruht darauf, dafs die aus den diazotirten Amidonaphtolen nach den bekannten Methoden leicht gewonnenen, wohl charakterisirten Hydrazinnaphtole bei gewöhnlicher Temperatur oder in gelinder Wärme mit Aldehyden und Ketonen zusammengebracht werden, und längere Zeit, eventuell unter Erwärmen auf 30 bis 60°, gerührt wird, bis durch Salzsäure keine Fällung mehr eintritt, bezw. die Fällung leicht wasserlöslich ist. Die so gewonnenen Condensationsproducte, die Hydrazonnaphtole, treten mit Diazo-, Tetrazokörpern und sogenannten Zwischenproducten unter den gewöhnlichen Bedingungen leicht in Reaction, und

[1]) JB. f. 1887, S. 1177 f. — [2]) JB. f. 1891, S. 1646 ff.; Ann. Chem. 266, 74. — [3]) Ber. 30, 1263. — [4]) Patentbl. 18, 785; D. R.-P. Nr. 94632.

führen dabei zu einer neuen, eigenartigen Classe von violetten, blauen, grauen, schwarzen und dunkelgrünen Farbstoffen. Je nach dem zur Hydrazonbildung verwendeten Aldehyd- oder Ketonderivat zeigen sich auch Abweichungen in der Nüance der daraus erhaltenen Farbstoffe; besonders macht sich der Eintritt einer Nitro-, Amido- oder Chlorgruppe in die Parastellung der Benzylidenderivate durch eine erhebliche Verschiebung der Nüance nach Blau und Grün hin bemerkbar. *Wt.*

Eugen Bamberger. Ueber die Einwirkung von Alphylhydrazinen auf β-Naphtochinon [1]). — Bekanntlich erhielt Bamberger [2]) aus α-Naphtol einerseits, Diazo-p-nitranilin, Diazo-p-nitro-o-toluidin, Diazo-o-nitranilin andererseits o-Azofarbstoffe von der Formel

$C_{10}H_6(OH)—N_2X$ resp. $C_{10}H_6(=O)=N_2HX$

Die gleichen Farbstoffe entstehen mit grofser Leichtigkeit durch Einwirkung der entsprechenden Nitrohydrazine auf das β-Naphtochinon, und zwar ist dieser Weg präparativ vorzuziehen. Es ist dies ein neuer Beweis dafür, dafs die von Zincke aufgestellte Formel für das von Zincke und Bindewald hergestellte β-Naphtochinonmonohydrazid, welches mit Phenylazo-β-naphtol isomer war, zutrifft. Durch Untersuchung der Reductionsproducte war dies schon früher von Zincke und Rathgen [3]) festgestellt. Das noch nicht bekannte p-Nitro-o-tolylhydrazin läfst sich unschwer nach der von Bamberger und Kraus [4]) für p-Nitrophenylhydrazin angegebenen Methode gewinnen. Das durch Eintragen der Diazoverbindung in Kaliumsulfit erhaltene p-nitro-o-tolylhydrazindisulfosaure Kalium

$C_6H_3 \begin{cases} CH_3 \ (2) \\ NO_2 \ (4) \\ N(SO_3R)—NH(SO_3R) \ (1) \end{cases}$

(schwefelhaltige Nädelchen aus Wasser) wird durch Erwärmen mit Salzsäure leicht verseift. Aus dem Hydrochlorid wird mit Na-Acetat die freie Base als goldgelbe, verzweigte Nadeln, zuweilen in compacteren, orangegelb violett leuchtenden Krystallen erhalten (aus Xylol oder Alkohol). Schmelzp. 179 bis 180°. *Mg.*

[1]) Ber. 30, 513—516. — [2]) Ber. 28, 819, 853, 1889. — [3]) JB. f. 1886, S. 1058. — [4]) JB. f. 1896, S. 1895.

Organische Selen-, Tellur-, Phosphor- und Metallverbindungen.

A. Michaelis[1]) wies in einer Mittheilung über einige *organische Verbindungen mit anorganischen Radicalen* darauf hin, dafs sich die Radicale $= SeCl_2$ und $= TeCl_2$ mit gröfster Leichtigkeit in verschiedene Classen organischer Verbindungen einführen lassen und zwar durch einfaches Zusammenbringen der letzteren mit den Tetrachloriden. Besonders merkwürdig ist die Einführung dieser Radicale in gemischte, aliphatisch aromatische Ketone, wobei Verbindungen entstehen, in welchen in dem aliphatischen Rest des betreffenden Ketons das Radical $SeCl_2$ bezw. $TeCl_2$ eingetreten ist. Bezüglich der organischen Wismuthverbindungen hob Michaelis hervor, dafs die Derivate des fünfwerthigen Wismuths sich beständiger erwiesen haben, als die des dreiwerthigen. Während das Wismuthtriphenyl durch Salpetersäure gänzlich zerstört wird, läfst das Wismuthtriphenylchlorid oder besser noch das Wismuthtriphenylnitrat sich relativ leicht nitriren. — Hieran anschliefsend beschrieben A. Michaelis und Fr. Kunckell[2]) von ihnen dargestellte *organische Selenverbindungen* im Anschlufs an die schon früher[3]) beschriebenen, durch Einwirkung von Selenylchlorid oder Selentetrachlorid auf Phenoläther erhaltenen Selenverbindungen. Sie erhielten den *Seleno-α-Naphtolmethyläther*, $(CH_3OC_{10}H_6)_2Se$, durch Behandeln von α-Naphtolmethyläther (2 Mol.) in ätherischer Lösung mit Selenylchlorid (1 Mol.) als hellgelbe, krystallinische, bei 138° schmelzende, in Chloroform leicht, in Alkohol schwerer lösliche Masse. Der analog dargestellte *Seleno-β-Naphtolmethyläther*, $(CH_3OC_{10}H_6)_2Se$, bildet nadelförmige, bei 162° schmelzende, in Benzol leicht, in Chloroform und Alkohol weniger leicht lösliche Krystalle. In gleicher Weise erhält man den *Seleno-α-Naphtoläthyläther*, $(C_2H_5OC_{10}H_6)_2Se$, in kleinen, citronengelben, bei 149° schmelzenden, in Chloroform leicht, in Alkohol schwerer löslichen Nadeln und den *Seleno-β-Naphtoläthyläther*, $(C_2H_5OC_{10}H_6)_2Se$, in rein weifsen, bei 176° schmelzenden, in Chloroform löslichen Nadeln. Beim Versetzen einer ätherischen Lösung von Phenol (2 Mol.) mit Selenylchlorid entsteht ein *Selenophenol*, $Se(C_6H_4OH)_2$, als amorphe, bröckelig gelbe, in Alkohol, Chloroform und Alkalien lösliche Masse. Das in gleicher Weise gewonnene *Seleno-β-Naphtol*, $Se(C_{10}H_6OH)_2$, krystallisirt aus Alkohol in kleinen, rothglänzenden, bei 186° schmelzenden Blättchen. Durch Einwirkung von Selenyl-

[1]) Ber. 30, 2821. — [2]) Daselbst, S. 2823. — [3]) Ber. 28, 609.

chlorid (1 Mol.) auf Resorcin (2 Mol.) in ätherischer Lösung erhält man ein *Selenylresorcin*, $SeO[C_6H_3(OH)_2]_2$, als feste, rothbraune, spröde, zwischen 170 und 173° schmelzende, in Alkohol und Alkalien leicht lösliche Masse. *Dichlorselenoaceton*, $(CH_3COCH_2)_2SeCl_2$, durch Behandeln von Aceton (2 Mol.) in einer Lösung von viel wasserfreiem Aether mit Selenotetrachlorid (1 Mol.) dargestellt, krystallisirt in weifsen, die Schleimhäute stark reizenden, bei 82° schmelzenden, sich schnell zersetzenden, in Alkohol leicht, aber nicht ganz unverändert, in Aether wenig löslichen, beim Kochen mit Wasser sich zersetzenden Nadeln. Das auf gleiche Weise durch Eintragen von Selenotetrachlorid in eine ätherische Lösung von Acetophenon gewonnene *Dichlorselenoacetophenon*, $(C_6H_5COCH_2)_2SeCl_2$, erhält man noch leichter, wenn man die durch Eindampfen einer Lösung von Selen in Salpetersäure gewonnene selenige Säure (3 g) mit Aether etwa (25 ccm) übergiefst, bis zur völligen Lösung dann trockene Salzsäure einleitet und nun Acetophenon (5 g) hinzufügt. Das *Dichlorselenoacetophenon* bildet weifse, meist verfilzte, bei 122° schmelzende, sich langsam zersetzende, in Aether fast nicht, in kaltem Alkohol schwer, in heifsem Alkohol leichter, in Chloroform am besten lösliche Nadeln, welche sich beim Erwärmen mit Wasser oder verdünnter Natronlauge zersetzen, beim Erhitzen mit concentrirter Salzsäure nur wenig verändert werden. Aehnliche Verbindungen wurden noch unter Anwendung von Tolylmethylketon und von Propiophenon gewonnen. Die Bestimmung des Selens in diesen Verbindungen geschieht am besten in der Weise, dafs die Substanz mit gewöhnlicher concentrirter Salpetersäure im geschlossenen Rohre auf 180° erhitzt, der Rohrinhalt in einen Kolben gespült und mit einem grofsen Ueberschufs von concentrirter Salzsäure am Rückflufskühler einige Stunden gekocht wird. Dadurch wird alle Salpetersäure zerstört, ohne dafs ein Verlust an Selen eintritt, wie dies immer beim Eindampfen mit Salzsäure der Fall ist. Dann wird die eventuell filtrirte Flüssigkeit mit schwefligsaurem Natrium erhitzt und das abgeschiedene Selen nach längerem Erhitzen abfiltrirt, getrocknet und gewogen. — Im Anschlufs hieran beschrieb E. Rust[1]) einige von ihm dargestellte *organische Tellurverbindungen*. Das von ihm zu seinen Versuchen verwendete *Tellurtetrachlorid* wurde nach der Methode von Michaelis[2]) dargestellt und aus reinem Aether in langen, gelben, stark hygroskopischen, 1 Mol. Aether enthaltenden Nadeln krystallisirt erhalten. Dasselbe (1 Mol.) verbindet sich mit Anisol

---

[1]) Ber. 30, 2828. — [2]) JB. f. 1887, S. 68 f.

(2 Mol.) zu dem kleine, gelbe, bei 190° schmelzende, in wasserfreiem Aether, Chloroform und Benzol unverändert lösliche Nadeln bildenden *Dichlortelluroanisol*, $TeCl_2(C_6H_4OCH_3)_2$, welches sich in Salzsäure, sowie auch in Natronlauge klar löst und durch Wasser oder wasserhaltige Lösungsmittel zersetzt wird. Das *Platindoppelsalz*, $(CH_3OC_6H_4)_2TeCl_2 . PtCl_4$, wird in gelbbraunen, in Wasser und Alkohol löslichen Nadeln erhalten. Durch Lösen des Dichlortelluroanisols in verdünnter Natronlauge und Versetzen der Lösung mit Essigsäure in geringem Ueberschufs erhält man das *Dihydroxyltelluroanisol*, $(CH_3OC_6H_4)_2Te(OH)_2$, als amorphes, weifses, sich beim Erhitzen ohne zu schmelzen zersetzendes, in Säuren und Alkalien lösliches Pulver. Dasselbe verliert beim vorsichtigen Erhitzen Wasser, doch gelingt es schwer, das reine *Oxyd*, $(CH_3OC_6H_4)_2TeO$, zu erhalten. Das durch Lösen des Hydroxyds in warmer, wässeriger Bromwasserstoffsäure gewonnene *Dibromtelluroanisol*, $(CH_3OC_6H_4)_2TeBr_2$, bildet gelbe, bei 183,5° schmelzende, in Aether, absolutem Alkohol, Benzol und Petroläther leicht lösliche Krystallnadeln, das analog dargestellte *Dijodtelluroanisol*, $(CH_3OC_6H_4)_2TeJ_2$, rothbraune, glänzende, bei 170° schmelzende Blättchen, und das *Telluroanisolnitrat*, $(CH_3OC_6H_4)_2Te(NO_3)_2$, farblose, derbe, bei 127 bis 128° schmelzende, in Wasser, Alkohol und Aether leicht lösliche Krystalle. Das ebenso wie die Anisolverbindung gewonnene *Dichlortellurophenetol*, $(C_2H_5OC_6H_4)_2TeCl_2$, krystallisirt aus wasserfreiem Aether in gelben, bei 185° schmelzenden Nadeln, welche durch Erhitzen mit concentrirter Salzsäure unter Abspaltung von Phenetol zersetzt werden. Ein Platindoppelsalz liefs sich nur schwer erhalten. Das *Dihydroxyltellurophenetol*, $(C_2H_5OC_6H_4)_2Te(OH)_2$, ist ein amorphes, weifses, nicht ohne Zersetzung schmelzendes, in Säuren und Alkalien lösliches Pulver. Das *Dibromtellurophenetol*, $(C_2H_5OC_6H_4)_2TeBr_2$, bildet rein gelbe, bei 183° schmelzende Krystalle, das *Tellurophenetolnitrat*, $(C_2H_5OC_6H_4)_2Te(NO_3)_2$, bei 120° schmelzende, farblose, an der Luft sich leicht gelb färbende Blättchen. Das *Dijodtellurophenetol* konnte nicht in völlig reinem Zustande gewonnen werden. Bei der Einwirkung von Tellurtetrachlorid (1 Mol.) auf Phenol (2 Mol.) in ätherischer Lösung wurde nur ein *Additionsproduct von Tellurtetrachlorid und Phenol*, $TeCl_4 . 2C_6H_5OH$, als gelbe, krystallinische, in Wasser, Alkohol und wässerigem Alkali leicht, in Benzol, Petroläther u. s. w. nicht lösliche, an der Luft ziemlich beständige und bei 182 bis 183° sich ohne zu schmelzen bräunende Krystallmasse erhalten. Bei der Einwirkung von Tellurtetrachlorid auf Naphtole bildeten sich keine

krystallinische Verbindungen, dagegen wurde durch Einwirkung von Tellurtetrachlorid (1 Mol.) auf Resorcin (2 Mol.) in ätherischer Lösung *Dichlortelluroresorcin*, $[C_6H_3(OH)_2]_2TeCl_2$, in kleinen, gelben, bei 188 bis 189° schmelzenden, in Benzol und Aether nicht, in wässerigem Alkali leicht löslichen Krystallen erhalten. *Dichlortelluroacetophenon*, $(C_6H_5COCH_2)_2TeCl_2$, durch Einwirkung von Tellurtetrachlorid (1 Mol.) auf mit wasserfreiem Aether verdünntes Acetophenon (2 Mol.) gewonnen, krystallisirt in feinen, gelbweifsen, bei 186 bis 187° unter Dunkelfärbung schmelzenden, in Aether, Benzol und Alkohol nicht, in Chloroform und Aceton leicht löslichen Nadeln und giebt bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat tellurige Säure und Chloracetophenon. Das nach den Angaben von Gattermann [1]) durch Einwirkung von Acetylchlorid auf Anisol bei Gegenwart von Aluminiumchlorid gewonnene weifse, bei 38 bis 39° schmelzende Krystalle bildende p-Anisylmethylketon liefert mit Tellurtetrachlorid das *Dichlortelluro-p-Anisylmethylketon*, $(CH_3OC_6H_4COCH_2)_2TeCl_2$, welches in rein weifsen, leichten, bei 190° schmelzenden, in Chloroform und Aceton löslichen Nädelchen krystallisirt und beim Kochen mit Wasser in das Hydroxylderivat überzugehen scheint. Das *Dichlortelluro-p-Tolylmethylketon* endlich, $(CH_3C_6H_4COCH_2)_2TeCl_2$, wird in kleinen, weifsen, bei 200° unter Grünfärbung schmelzenden Nadeln erhalten und verhält sich im Uebrigen ganz wie das Dichlortelluroacetophenon. *Wt.*

W. Autenrieth [2]) veröffentlichte eine Untersuchung über die *Phosphorylirung der Phenole*. Er fand, dafs einwerthige Phenole und Naphtole, sowie deren Substitutionsproducte beim Schütteln mit Phosphoroxychlorid und überschüssiger Natronlauge Phosphorsäureester liefern. Diese Phosphorylirung der Phenole verläuft ebenso glatt, wie die Benzoylirung derselben mittelst Benzoylchlorids und wird auch in derselben Weise ausgeführt. Das betreffende Phenol wird in 10proc. Natronlauge gelöst und unter kräftigem Umschütteln und guter Abkühlung etwas mehr als die berechnete Menge Phosphoroxychlorid in kleinen Portionen zugesetzt. Die Reaction der Flüssigkeit mufs während der ganzen Operation stark alkalisch bleiben. Man erhält dabei stets zwei Phosphorsäurederivate des betreffenden Phenols, nämlich den neutralen Phosphorsäureester, $PO(OR)_3$, und das Natriumsalz einer disubstituirten Phosphorsäure von der Formel $(RO)_2POOH$. Der neutrale Ester ist meist das Hauptproduct der Reaction, er scheidet

[1]) JB. f. 1890, S. 1344 ff. — [2]) Ber. 30, 2369.

sich stets sofort aus, entweder als ein dickes, allmählich erstarrendes Oel, oder als eine weifse, krümliche bis krystallinische Masse, welche dem Reactionsproducte mit Aether entzogen und darauf durch Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt wird. Die wässerige, alkalische Flüssigkeit wird nach der Extraction des neutralen Phosphats mit verdünnter Salzsäure übersättigt, zur Entfernung etwa noch vorhandenen Phenols mit Soda im Ueberschufs versetzt, mit Aether ausgeschüttelt, wieder mit Salzsäure angesäuert und die disubstituirte Phosphorsäure aus der sauren, wässerigen Flüssigkeit mit Aether extrahirt. Von den bis jetzt untersuchten Phosphorsäuren der allgemeinen Formel $(RO)_2POOH$ zeigen die Diphenyl-, Di-p-chlorphenyl-, Di-p-naphtyl- und die Di-(1)-chlor-(2)-naphtylphosphorsäure das eigenthümliche Verhalten, dafs sie aus der wässerigen Lösung durch verdünnte 10 proc. Salzsäure vollständig ausgefällt werden. Diese Säuren sind gegen Wasser, verdünnte Säuren und verdünnte wässerige Alkalien sehr beständig. Die Hydroxylgruppe derselben wird durch Erwärmen mit Phosphorpentachlorid leicht durch Chlor ersetzt, und geben die hierbei resultirenden Säurechloride beim Schütteln mit starkem Ammoniak im Ueberschufs die schön krystallisirenden Phosphorsäureamide, $(RO)_2PONH_2$. Aus diesen durch Abspaltung von Wasser die entsprechenden Nitrile, $(RO)_2P{=}N$, zu erhalten, gelang nicht. Die neutralen Phosphorsäureester werden beim Erhitzen mit 1 Aeq. alkoholischer Kalilauge leicht unter Abspaltung von 1 Mol. des Phenols und Bildung einer disubstituirten Phosphorsäure verseift. Dagegen werden sie im thierischen Organismus nicht wie andere Phenolester (z. B. Salol) gespalten, sondern passiren fast unverändert den Darm, wie Versuche mit Triphenyl-, Tri-p-kresyl-, Tri-p-chlorphenyl- und Tri-β-naphtylphosphat ergaben. Versuche mit Fäulnifsbacterien zeigten auch, dafs diese neutralen aromatischen Phosphate nicht erheblich bacterientödtend wirken. Das beim Phosphoryliren des Phenols gewonnene, schon früher von Heim[1]) und Rapp[2]) beschriebene *Triphenylphosphat*, $PO(OC_6H_5)_3$, schmilzt bei 48 bis 50°. Die daneben entstehende *Diphenylphosphorsäure*, $(C_6H_5O)_2POOH$, krystallisirt in weifsen, perlmutterglänzenden, bei 61 bis 62° schmelzenden, in heifsem Wasser ziemlich leicht, in Alkohol, Aether und Chloroform leicht löslichen Blättchen. Das *Tri-p-kresylphosphat*, $PO(OC_6H_4CH_3)_3$, wurde in langen, weifsen, bei 77 bis 78° schmelzenden Nadeln erhalten. Das aus

[1]) JB. f. 1883, S. 1303 f. — [2]) JB. f. 1884, S. 1352; siehe auch G. Jacobsen, JB. f. 1875, S. 750.

der daneben entstehenden *Di-p-kresylphosphorsäure*, $(CH_3C_6H_4O)_2$ POOH, dargestellte *Di-p-kresylphosphorsäureamid*, $(CH_3C_6H_4O)_2$ PONH$_2$, krystallisirt aus verdünntem Alkohol in perlmutterglänzenden, bei 146° schmelzenden, in Wasser fast nicht, in Chloroform, Alkohol und Aether ziemlich leicht löslichen Blättchen. Das *Tri-p-chlorphenylphosphat*, $PO(OC_6H_4Cl)_3$, stellt feine, glänzende, bei 99 bis 100° schmelzende, in Wasser nicht, in Aether, Chloroform und siedendem Alkohol ziemlich leicht, in kaltem Alkohol nur wenig lösliche Nadeln dar. Die *Di-p-chlorphenylphosphorsäure*, $(ClC_6H_4O)_2POOH$, erhält man in glänzenden, farblosen Nadeln und Blättchen, welche bei 126 bis 127° schmelzen und sich wenig in kaltem, leicht in heifsem Wasser, ziemlich leicht in Alkohol, Aether und Chloroform lösen. Das *Natriumsalz*, $C_{12}H_8Cl_2PO_4Na$, krystallisirt aus Wasser oder verdünnter Natronlauge in perlmutterglänzenden, in kaltem Wasser ziemlich schwer, in Alkohol leicht löslichen Blättchen. Das *Di-p-chlorphenylphosphorsäurechlorid*, $(ClC_6H_4O)_2POCl$, bildet feine Nadeln und das *Di-p-chlorphenylphosphorsäureamid*, $(ClC_6H_4O)_2PONH_2$, glänzende, bei 152° schmelzende, in Wasser fast nicht, in Aether, Chloroform und heifsem Alkohol ziemlich leicht lösliche Blättchen, und ist gegen wässerige Alkalien ziemlich beständig. Das *Tri-β-naphtylphosphat*, $PO(OC_{10}H_7)_3$, welches auch schon von Heim (l. c.) erhalten wurde, fällt in glänzenden, bei 111° schmelzenden Nadeln aus. Die *Di-β-naphtylphosphorsäure*, $(C_{10}H_7O)_2POOH$, gewinnt man in schön ausgebildeten, prismatischen, bei 147 bis 148° schmelzenden, in kaltem Wasser wenig, in siedendem Wasser leicht, in Alkohol und Chloroform ziemlich leicht, in Aether schwer löslichen Krystallen. Beim Erhitzen auf 180 bis 200° zersetzt sich die Säure vollständig, es sublimirt Naphtol fort, und es hinterbleibt eine hochschmelzende Verbindung, welche noch nicht im völlig reinen Zustande erhalten werden konnte. Das *Natriumsalz* krystallisirt aus Wasser in glänzenden, in kaltem Wasser sehr wenig, in Natronlauge fast nicht löslichen Blättchen. Das aus dem *Di-β-naphtylphosphorylchlorid*, $(C_{10}H_7O)_2POCl$, erhaltene *Di-β-naphtylphosphorsäureamid*, $(C_{10}H_7O)_2PONH_2$, bildet glänzende, leichte, bei 215° schmelzende, in Wasser fast nicht, in heifsem Alkohol, Aether und Chloroform leicht lösliche Blättchen. Das bei der Spaltung von (1)-Chlor-(2)-naphtolmethyläther mit Salzsäure entstehende, schon früher von Clève[1]) und Zincke[2]) beschriebene (1)-Chlor-(2)-naphtol vom Schmelzp. 70° liefert bei der

[1]) JB. f. 1888, S. 1488. — [2]) JB. f. 1888, S. 1492.

Phosphorylirung *Tri-(1)-chlor-(2)-naphtylphosphat*, $PO(OC_{10}H_6Cl)_3$, in sehr feinen, weifsen, bei 152° schmelzenden, in Wasser nicht, in Aether und Alkohol ziemlich schwer, in Chloroform leicht löslichen Nädelchen und daneben *Di-(1)-chlor-(2)-naphtylphosphorsäure*, $(ClC_{10}H_6O)_2POOH$, in feinen, bei 251° schmelzenden, in kaltem Wasser fast nicht, in siedendem Wasser nur wenig, in kaltem Alkohol, Aether und Chloroform schwer löslichen Nadeln. Das *Tri-α-naphtylphosphat*, $PO(OC_{10}H_7)_3(\alpha)$, endlich bildet glänzende, bei 145° schmelzende, in kaltem Alkohol schwer lösliche Krystallnadeln. Bei der Vergleichung der Schmelzpunkte der hier beschriebenen Phosphorsäurederivate mit einander ergiebt sich die Gesetzmäfsigkeit, dafs die neutralen Ester niedriger schmelzen, als die entsprechenden disubstituirten Phosphorsäuren, und diese wieder niedriger, als ihre Amide. *Wt.*

C. Löloff[1]) stellte *Antimonderivate des Anisols und Phenetols* dar. Er erhielt das schon von Michaelis und Weitz[2]) dargestellte *Trianisylstibin*, $(CH_3OC_6H_4)_3Sb$, einmal durch Behandeln von frisch destillirtem Antimontrichlorid (80,8 g) und p-Bromanisol (200 g) in Benzollösung (800 g) mit einem Ueberschufs an Natrium und ferner auch durch einstündiges Erhitzen von Antimonnatrium (150 g) mit Bromanisol (100 g) am Rückflufskühler im Graphitbade auf 217° und darauf folgendes 24 stündiges Erhitzen der Masse auf 150 bis 160° und Extrahiren des etwa auf 70° abgekühlten Productes mit einem Gemisch von Benzol und Chloroform. Das Antimonnatrium wurde durch Eintragen von Natrium (40 g) in kleinen Stücken in geschmolzenes Antimon (360 g) dargestellt. Das so erhaltene *Trianisylstibin* krystallisirt in wohlausgebildeten, farblosen, bei 180,5 bis 181° schmelzenden, in Chloroform sehr leicht, in Benzol und Toluol weniger, in Alkohol, Aether, Essigäther, Eisessig und Schwefelkohlenstoff nur wenig, in Petroläther nicht löslichen Rhomboëdern und wird durch verdünnte Salzsäure nicht, von concentrirter Salzsäure nur beim Kochen unter Bildung von Antimontrichlorid und Anisol zersetzt. Es verbindet sich in Chloroformlösung unter Zusatz von Alkohol mit Quecksilberchlorid in alkoholischer Lösung zu der einen weifsen, krystallinischen, in Chloroform löslichen, in fast allen anderen gebräuchlichen Lösungsmitteln unlöslichen Niederschlag darstellenden *Quecksilberdoppelverbindung*, $(CH_3OC_6H_4)_3Sb.HgCl_2$, welche sich beim Erhitzen auf 285° unter Braunfärbung zersetzt und beim längeren Kochen mit Alkohol ebenfalls unter

[1]) Ber. 30, 2834.— [2]) JB. f. 1887, S. 1931 f.

Bildung des von Michaelis und Rabinerson [1]) früher erhaltenen *p-Anisylquecksilberchlorids*, Hg(–Cl, –$C_6H_4OCH_3$), vom Schmelzp. 239° zersetzt wird. Das *Trianisylstibindichlorid*, $(CH_3OC_6H_4)_3SbCl_2$, erhält man am besten durch Behandeln von Trianisylstibin in Chloroformlösung unter Zusatz von Alkohol mit alkoholischer Kupferchloridlösung als weifses, bei 116 bis 117° schmelzendes, in Benzol, Chloroform und Aether leicht, in Alkohol schwer, in Petroläther nicht lösliches Krystallmehl. Aus Benzol wird es in grofsen, prismatischen, 1 Mol. Krystallbenzol enthaltenden, beim Liegen an der Luft verwitternden Krystallen krystallisirt erhalten. Das *Trianisylstibindibromid*, $(CH_3OC_6H_4)_3SbBr_2$, wird durch Behandeln des Trianisylstibins mit Brom in Chloroformlösung in dünnen, bei 123° schmelzenden, in Chloroform, Benzol und Aether leicht, in Alkohol schwerer, in Petroläther nicht löslichen Blättchen gewonnen. Dasselbe krystallisirt, ebenso wie das Chlorid, aus Benzol in rhombischen, 1 Mol. Krystallbenzol enthaltenden Prismen. Das analog dem Dibromid gewonnene *Trianisylstibindijodid*, $(CH_3OC_6H_4)_3SbJ_2$, bildet gelbe, monokline, bei 116° schmelzende, in Aether, Benzol und Chloroform leicht, in Petroläther nicht lösliche Blättchen. Dasselbe ist gegen Wasser beständig, wird aber durch wässerigen Alkohol zersetzt. Das durch Behandeln des Dibromids in alkoholischer Lösung mit Silbernitrat dargestellte *Trianisylstibindinitrat*, $(CH_3OC_6H_4)_3Sb(NO_3)_2$, krystallisirt in feinen, kurzen, bei 217° unter Zersetzung schmelzenden Nädelchen und verhält sich gegen Lösungsmittel dem Dichlorid analog. Das endlich durch Einwirkung von Alkali auf die Halogenverbindungen entstehende *Trianisylstibinoxyd*, $(CH_3OC_6H_4)_3SbO$, bildet, aus Alkohol abgeschieden, krystallinische Krusten, schmilzt bei 191° und ist in Benzol und Chloroform sehr leicht, in Aether ebenfalls, in Alkohol weniger leicht löslich. Durch Halogenwasserstoffsäuren wird es wieder in die entsprechenden Halogenverbindungen zurückverwandelt. Ein Trianisylstibinsulfid zu gewinnen, gelang nicht. Beim Einleiten von Chlorgas in eine mit Eis sorgfältig gekühlte Lösung von Trianisylstibin (1 Thl.) in Chloroform (15 Thln.) erhält man nach den Gleichungen:

I. $(CH_3OC_6H_4)_3Sb + Cl_2 = (CH_3OC_6H_4)_3SbCl_2$;

II. $(CH_3OC_6H_4)_3SbCl_2 + 6Cl_2 = (CH_3OC_6H_2Cl_2)_3SbCl_2 + 6HCl$;

III. $(CH_3OC_6H_2Cl_2)_3SbCl_2 + Cl_2 = (CH_3OC_6H_2Cl_2)_2SbCl_3 + CH_3OC_6H_2Cl_3$,

neben Trichloranisol *Dichoranisylstibintrichlorid*, $(CH_3OC_6H_2Cl_2)_2$ $SbCl_3$, welches farblose, bei 184° schmelzende, in Aether und

[1]) JB. f. 1890, S. 2017 ff.

Chloroform leicht, in Benzol und absolutem Alkohol schwerer, in Petroläther nicht lösliche Krystalle bildet, gegen heifse, concentrirte Salzsäure beständig ist, aber von Wasser und Alkohol in die ein weifses, amorphes, bei 228 bis 229° unter Zersetzung schmelzendes, in allen gebräuchlichen Lösungsmitteln unlösliches Pulver darstellende *Dichloranisylstibinsäure*, $(CH_3OC_6H_2Cl_2)_2SbOOH$, übergeführt wird, die von verdünnter Natronlauge beim Erwärmen als Natriumsalz gelöst und auf Zusatz von verdünnter Salzsäure wieder ausgefällt wird. Das neben dem Dichloranisylstibindichlorid entstehende *Trichloranisol*, $CH_3OC_6H_2Cl_3$, krystallisirt in langen, weifsen, bei 60 bis 61° schmelzenden Nadeln, sublimirt langsam bei gewöhnlicher Temperatur, und ist offenbar mit dem Trichloranisol von der Stellung $(CH_3:Cl:Cl:Cl = 1:1:4:6)$ identisch. Analog der entsprechenden Anisylverbindung wird auch das *Triphenetylstibin*, $(C_2H_5OC_6H_4)_3Sb$, durch Behandeln von reinem p-Bromphenetol (200 g) und Antimontrichlorid (37,2 g) in Benzollösung (800 g) mit Natrium (91 g), einstündiges Kochen der Masse nach beendeter Reaction unter Zusatz von noch 15 g Natrium am Rückflufskühler und Umkrystallisiren des Productes, nach dem Abdestilliren des Benzols und Abtreiben des überschüssigen Bromphenetols durch Wasserdampf, aus Alkohol in warzenförmig geordneten Nadeln, seltener in kleinen Prismen erhalten. Es schmilzt bei 82 bis 83°, löst sich sehr leicht in Benzol, Chloroform und Aether, leicht in Alkohol und Petroläther und wird von heifser, wässeriger Salzsäure in Antimontrichlorid und Phenetol zersetzt. Die *Quecksilberdoppelverbindung*, $(C_2H_5OC_6H_4)_3Sb.HgCl_2$, bildet ein weifses, krystallinisches, in fast allen Lösungsmitteln unlösliches Pulver, welches bei 205 bis 210° erweicht, sich bei 225° unter Braunfärbung zersetzt und beim Kochen mit Alkohol in das schon von Geifsler[1]) beschriebene Phenetylquecksilberchlorid vom Schmelzp. 234° übergeht. Das analog der Anisylverbindung dargestellte *p-Triphenetylstibindichlorid*, $(C_2H_5OC_6H_4)_3SbCl_2$, schmilzt bei 84° und ist nur in Petroläther schwer löslich. Das *p-Triphenetylstibindibromid*, $(C_2H_5OC_6H_4)_3SbBr_2$, wird durch Behandeln des Triphenetylstibins in Petrolätherlösung mit Brom in feinen, zu einer asbestartigen Masse vereinigten, bei 110 bis 111° schmelzenden, in Aether, Benzol und Chloroform leicht, in Alkohol weniger, in Petroläther nicht löslichen Nadeln erhalten. Das *p-Triphenetylstibindijodid*, $(C_2H_5OC_6H_4)_3SbJ_2$, stellt prismatische, bei 121 bis 122° schmelzende Krystalle dar. Das aus dem

[1]) Ber. 27, 258.

Bromid durch Umsetzung mit Silbernitrat dargestellte *p-Triphenetylstibinnitrat*, $(C_2H_5OC_6H_4)_3Sb(NO_3)_2$, bildet krystallinische Krusten, schmilzt bei 151 bis 152° und zersetzt sich bei 170° unter Aufschäumen. Ein Triphenetylstibinoxyd liefs sich nicht erhalten. Durch Einwirkung von Chlor auf Triphenetylstibin wurde kein einheitliches Product, sondern ein Gemenge verschieden chlorirter Diphenetylstibinchloride gewonnen. Dasselbe bestand im Wesentlichen aus der Dichlorverbindung, $(C_2H_5OC_6H_2Cl_2)_2SbCl_3$, welcher aber stets auch etwas Trichlorid beigemengt war. Durch Behandeln dieses Gemisches mit wässerigem Alkohol wurde eine *Dichlorphenetylstibinsäure*, $(C_2H_5OC_6H_2Cl_2)_2SbOOH$, als weifses, amorphes Pulver abgeschieden. *Wt.*

A. Gillmeister[1]) beschrieb einige von ihm dargestellte *organische Wismuthverbindungen.* Er fand, dafs Wismuthtriphenyl in ätherischer Lösung Jod nicht addirt, sondern dafs das Jod aus demselben die Phenyle unter Bildung von Wismuthoxyjodid abspaltet. Dagegen erhielt er durch Umsetzung von Triphenylwismuthdichlorid mit Jodkalium in alkoholischer Lösung neben Wismuthoxyjodid und Wismuthtriphenyl ein *Diphenylwismuthjodid*, $(C_6H_5)_2BiJ$, welches wahrscheinlich aus dem anfangs gebildeten Triphenylwismuthdijodid durch Abspaltung von Jodbenzol entsteht, $Bi(C_6H_5)_3J_2 = JC_6H_5 + Bi(C_6H_5)_2J$, während ein anderer Theil desselben Wismuthtriphenyl und Wismuthjodid bildet, $3Bi(C_6H_5)_3J_2 = 2Bi(C_6H_5)_3 + BiJ_3 + 3C_6H_5J$, und das Wismuthjodid endlich mit dem Alkohol Wismuthoxyjodid liefert. Das *Diphenylwismuthjodid* krystallisirt aus Benzol in citronengelben, bei 133° zu einer dunkelrothen Flüssigkeit schmelzenden, in Chloroform und Essigäther ebenfalls leicht löslichen Nadeln, reizt die Nasenschleimhäute sehr stark und zerfällt mit Alkohol nach der Gleichung: $(C_6H_5)_2BiJ + H_2O = BiOJ + 2C_6H_6$, zum Theil stets in Benzol und Wismuthoxyjodid, welche Zersetzung auch beim Liegen der Verbindung in feuchter Luft stattfindet. Durch Einwirkung von Quecksilberchlorid auf Wismuthtriphenyl in alkoholischer Lösung entsteht keine Doppelverbindung beider Körper, wie bei Phosphor-, Arsen- und Antimontriphenyl, sondern es erfolgt nach der Gleichung: $(C_6H_5)_3Bi + HgCl_2 + H_2O = BiOCl + C_6H_5HgCl + 2C_6H_6$ Umsetzung unter Bildung von Wismuthoxychlorid und Quecksilbermonophenylchlorid. Während Triphenylphosphin und Triphenylarsin sich leicht durch Salpeterschwefelsäure nitriren lassen, wird das Wismuthtriphenyl durch dasselbe vollständig zerstört.

[1]) Ber. 30, 2843.

Dagegen erhält man beim Nitriren von Triphenylwismuthdichlorid mit einem kalt gehaltenen Gemisch von 1 Thl. concentrirter Salpetersäure und 2 Thln. Schwefelsäure ein Gemisch von Dinitro- und Trinitrophenylwismuthchlorid und durch Behandeln des nach der Vorschrift von Michaelis und Marquardt[1]) durch Umsetzung mit Silbernitrat in das Nitrat umgewandelten Triphenylwismuthdichlorids mit auf 0° abgekühlter 100 proc. Salpetersäure *Dinitrophenylwismuthdinitrat*, $(C_6H_4NO_2)_2(C_6H_5)Bi(NO_3)_2$, welches durch Umkrystallisiren aus Chloroform gereinigt und so in flachen, glänzenden, schwach gelb gefärbten, unter Feuererscheinung und schwacher Explosion sich bei ca. 150° zersetzenden, in Eisessig löslichen, in Aether, Petroläther und Schwefelkohlenstoff nicht löslichen Prismen erhalten wird, die durch Alkohol schon in der Kälte zersetzt werden. Durch Schwefelammonium wird die Verbindung ebenfalls unter Bildung von Schwefelwismuth zersetzt. Durch Behandeln der Nitroverbindung in Eisessiglösung mit concentrirter Salzsäure erhält man das ihr correspondirende *Dinitrotriphenylwismuthdichlorid*, $(C_6H_4NO_2)_2(C_6H_5)BiCl_2$, welches feine, weifse, bei 136° schmelzende, und bei raschem Erhitzen verpuffende, in Chloroform und Benzol leicht, in Aether weniger, in Eisessig ziemlich schwer, in Petroläther nicht lösliche Nadeln bildet und ebenfalls durch Schwefelammonium zersetzt wird. Das durch Erhitzen von reinem, aus o Toluidin erhaltenem o-Bromtoluol (100 g) mit Wismuthnatriumlegirung (100 g) auf 180° gewonnene *o-Wismuthtritolyl*, o-$(C_6H_4CH_3)_3Bi$, wird durch Umkrystallisiren aus Benzol in farblosen, sehr schön ausgebildeten, rhomboëdrischen, mit Kalkspath isomorphen, bei 128,5° schmelzenden, anfangs glänzenden und durchsichtigen, beim längeren Liegen an der Luft aber matt und porcellanartig werdenden, in Chloroform und Benzol leicht, in Petroläther und Alkohol schwerer löslichen Krystallen erhalten. Es ist gegen concentrirte Salzsäure in der Kälte beständig, dagegen tritt beim Erwärmen Zersetzung unter Abscheidung von Toluol ein. Das durch Einleiten von Chlor in eine Chloroformlösung des o-Wismuthtritolyls sich bildende *Dichlorid*, $(C_6H_4CH_3)_3BiCl_2$, krystallisirt aus einem Gemisch von Alkohol und Chloroform in weifsen, rhombischen, bei 160° schmelzenden, in heifsem Benzol, Chloroform und Essigäther leicht, in Petroläther und kaltem Alkohol fast nicht löslichen Krystallen. Durch Behandeln des o-Wismuthtritolyls in einer Lösung in Petroläther mit Brom erhält man das *Dibromid*, $(C_6H_4CH_3)_3BiBr_2$, in gelben,

[1]) JB. f. 1889, S. 1964 ff.

bei 125° schmelzenden, beim Liegen an der Luft sich allmählich verändernden Nadeln. Das endlich aus dem Chlorid durch Umsetzung mit Silbernitrat dargestellte *Nitrat*, $(C_6H_4CH_3)_3Bi(NO_3)_2$, krystallisirt aus Chloroform oder Benzol in rhombischen, beim Erhitzen, ohne zu schmelzen, verpuffenden Krystallen. Das *p-Wismuthtrixylyl*, $[C_6H_3(CH_3)_2]_3Bi$, wird durch Einwirkung von Monobrom-p-xylol auf Wismuthnatrium in schneeweifsen, verfilzten, bei 194,5° schmelzenden Nadeln erhalten, welche erst beim Erwärmen mit concentrirter Salzsäure in Xylol und Wismuthchlorid zersetzt werden. Das *Dichlorid* bildet feine, weifse, bei 167,5° schmelzende Nadeln, das *Dibromid* gelbe, zu Warzen vereinigte, bei 130° schmelzende Nadeln. Beide Verbindungen werden beim Erwärmen ihrer Lösungen in Benzol und Chloroform mit Alkohol unter Abscheidung von Wismuthoxychlorid resp. -bromid zersetzt. Während sich aus Brompseudocumol resp. Brommesitylen keine entsprechenden Wismuthverbindungen erhalten lassen, reagirt p-Monobromcumol mit der Wismuthnatriumlegirung unter Bildung von *p-Wismuthtricumyl*, $(C_6H_4C_3H_7)_3Bi$, welches in glänzenden, rhomboëdrischen, bei 159° schmelzenden, in Chloroform, Benzol, Essigäther, Petroläther und Alkohol leicht löslichen Tafeln krystallisirt und durch concentrirte Salzsäure schon in der Kälte, durch verdünnte Salzsäure erst beim Kochen zersetzt wird. Das *Dichlorid* bildet quadratische, bei 208° schmelzende Tafeln, das *Dibromid* bei 150° schmelzende, ebenfalls quadratische Tafeln. *p-Wismuthtrianisyl*, p-$(CH_3OC_6H_4)_3Bi$, wurde neben *Dianisyl*, $(CH_3OC_6H_4)$ $-(C_6H_4OCH_3)$, durch Erhitzen von p-Bromanisol (200 g) mit Wismuthnatrium (200 g) auf 180°, Extraction der erhaltenen Krystallmasse mit siedendem Benzol, Destillation des Filtrats mit Wasserdämpfen und Lösen des Rückstandes in kaltem Benzol gewonnen, wobei das p-Wismuthtrianisyl als weifses Pulver zu Boden fällt, während das p-Dianisyl in Lösung geht. Das *p-Wismuthtrianisyl* wird aus Chloroform krystallisirt in glänzenden, würfelförmigen, bei 190° schmelzenden, in heifsem Benzol und Chloroform ziemlich leicht, in den kalten Lösungsmitteln, sowie in Alkohol und Petroläther wenig löslichen. Krystallen erhalten und wird durch concentrirte Salzsäure schon in der Kälte durch verdünnte Salzsäure beim Erwärmen zersetzt. In concentrirter Salpetersäure löst es sich im reinen Zustande mit hellgelben, im unreinen Zustande mit violetter Farbe. Das *p-Dianisyl* krystallisirt aus Benzol in glänzenden, farblosen, bei 172° schmelzenden, in Benzol, Chloroform und heifsem Alkohol leicht, in Aether schwer, in Petroläther nicht löslichen Blättchen, welche sich beim Uebergiefsen mit con-

centrirter Salpetersäure dunkelblau färben. Durch Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure im geschlossenen Rohr auf 150° wird es in ein bei 269° schmelzendes *Diphenol*, $(OHC_6H_4)-(C_6H_4OH)$, umgewandelt. Durch Behandeln des Wismuthtrianisyls mit Brom in Chloroformlösung erhält man das *Dibromid*, $(CH_3OC_6H_4)_3BiBr_2$, in gelben, nadelförmigen, bei 103° schmelzenden, in Chloroform und Benzol leicht löslichen Krystallen; es wird beim Liegen an der Luft nicht verändert, beim Kochen mit Alkohol nicht zersetzt, durch Schwefelammonium dagegen zu Wismuthtrianisyl reducirt. Beim Einleiten von Chlorgas in die Chloroformlösung des Wismuthtrianisyls entsteht nicht das Dichlorid, sondern ein *gechlortes Wismuthanisylchlorid*, $(CH_3OC_6H_3Cl)BiCl_2$. Dasselbe bildet röthliche, bei 133° schmelzende, in Chloroform und Benzol leicht lösliche Krystalle und zersetzt sich sofort beim Erwärmen mit Alkohol unter Abspaltung von Wismuthoxychlorid. Das analog der Anisylverbindung dargestellte *p-Wismuthtriphenetyl*, $(C_2H_5O C_6H_4)_3Bi$, endlich krystallisirt in farblosen, monoklinen, bei 73° schmelzenden Prismen, und wird durch concentrirte Salzsäure sofort, durch verdünnte Salzsäure beim Erwärmen unter Abscheidung von Phenetol gespalten. Halogenderivate dieses Wismuthtriphenetyls konnten nicht mehr erhalten werden. *Wt.*

Arthur W. Titherley[1]) stellte, im Verfolg seiner Untersuchungen[2]) über das *Natriumamid*, *Derivate* desselben dar. Er fand, dafs Natriumamid auf organische Halogenverbindungen entweder nicht einwirkt, oder vollkommene Zersetzung und Verkohlung eintritt. Dagegen wirkt Natriumamid auf Oxime ein und es entsteht beim Behandeln von Natriumamid mit Acetoxim in Benzollösung *Natriumacetoxim*, $(CH_3)_2C=NONa$, welches ein schönes, sehr feines, weifses, in Berührung mit Wasser sich sofort zersetzendes Pulver darstellt. Das schon von Michaelis[3]) auf anderem Wege erhaltene *Natriumphenylhydrazin*, $C_6H_5NNaNH_2$, läfst sich ebenfalls leicht durch Behandeln von Phenylhydrazin in Benzollösung mit Natriumamid gewinnen. Es krystallisirt aus Benzol und Toluol, worin es ziemlich löslich ist, in schönen, schwach gelben Nadeln, zersetzt sich aber an der Luft sofort. *Natriumhydrazobenzol* wird in ähnlicher Weise dargestellt. Während ein Substitutionsproduct von Natriumamid mit Aethylamin anscheinend nur schwer zu erhalten ist, läfst sich durch Ueberleiten von trockenem, gasförmigem Aethylamin über schwach

---

[1]) Chem. Soc. J. 71, 460. — [2]) Daselbst 66, 504 (1894). — [3]) JB. f. 1886, S. 1075 f.

erwärmtes Kaliummetall *Kaliumäthylamid*, C_2H_5NHK, als graulich weifse, feste Masse darstellen. Es schmilzt zwischen 200 und 300° zu einer dem Kaliumamid sehr ähnlichen Flüssigkeit von grünlicher Farbe und ist äufserst leicht zerfliefslich. Durch Wasser wird es äufserst heftig zersetzt. Das durch Einwirkung von Natriumamid auf Anilin gewonnene *Natriumphenylamid*, C_6H_5NHNa, bildet eine braune, ölig aussehende Flüssigkeit, welche zu einer graugelben, amorphen, an der Luft sich zersetzenden Masse erstarrt. Durch Erhitzen molekularer Mengen Diphenylamin und Natriumamid in einer Kohlensäureatmosphäre erhält man *Natriumdiphenylamid*, $NaN(C_6H_5)_2$, als sehr leicht zerfliefsliche, mit Wasser sofort sich zersetzende, weifse, krystallinische, aus langen, dünnen, seideglänzenden, bei 265° schmelzenden Nadeln bestehende Masse. Das auf analoge Weise aus β-Naphtylamin und Natriumamid gewonnene *Natrium-β-naphtylamid*, $C_{10}H_7NHNa$, ist ein hell gelblichgrünes, an der Luft zerfliefsliches und mit Wasser sich leicht zersetzendes Pulver. Durch Zusammenreiben von Formamid mit Natriumamid unter Benzol erhält man *Natriumformamid*, $HCONHNa$, als feines, weifses, zerfliefsliches, sehr leicht zersetzliches, in Alkohol nicht sehr leicht, in Benzol fast unlösliches Pulver. Setzt man alkoholische Silbernitratlösung zu einer sorgfältig abgekühlten Lösung von Natriumformamid, so fällt ein orangerother Niederschlag nieder, welcher anscheinend die *Silberverbindung*, $HCONHAg$, darstellt. Dieselbe ist sehr unbeständig und wird durch Wasser und Alkohol sofort zersetzt. *Natriumacetamid*, $CH_3CONHNa$, durch Behandeln von in siedendem Benzol aufgeschlämmtem Natriumamid mit Acetamid dargestellt, bildet eine gelatinös aussehende, weifse, aus feinen Blättchen bestehende, in absolutem Alkohol ohne Zersetzung leicht, in Benzol schwerer lösliche, bei 300 bis 350° schmelzende Masse. Durch Behandeln der alkoholischen Lösung mit alkoholischem Silbernitrat erhält man das *Silberderivat* als schönen, orangerothen, sehr unbeständigen Niederschlag. Das in ähnlicher Weise durch Behandeln von Propionamid in Benzollösung mit Natriumamid gewonnene *Natriumpropionamid*, $CH_3CH_2CONHNa$, ist ein feines, schneeweifses, in Alkohol leicht, in Benzol schwer lösliches Pulver. Das *Silberderivat* ist hell orangeroth und sehr leicht zersetzlich. Das schon von Curtius[1]) durch Kochen von Benzamid in Xylollösung mit Natrium dargestellte *Natriumbenzamid*, $C_6H_5CONHNa$, wird leichter durch Behandeln von Benzamid in Benzollösung mit Natriumamid ge-

[1]) JB. f. 1890, S. 982 f.

wonnen. Das *Silberderivat* desselben ist ein orangebrauner Niederschlag. *Wt.*

Eugen Bamberger. Ueber die Einwirkung von Stickstoffoxyden auf Quecksilberphenyl und Nitrosobenzol[1]). — Um eine Synthese nitrosirter aromatischer Hydroxylamine zu bewerkstelligen, wurde in Analogie zu der Methode Frankland's, welche durch Wechselwirkung zwischen Stickoxyd und Zinkalkylen zu den Isonitraminen geführt hat, die Einwirkung von Stickoxyd auf Quecksilberdiphenyl untersucht. Die Reaction verlief nicht in der gewünschten Weise, gab aber Veranlassung, die Einwirkung von Stickoxyd, Stickstoffdioxyd und Salpetrigsäureanhydrid auf Quecksilberdiphenyl und Nitrosobenzol zu studiren. Die genau beschriebenen, mit grofser Umsicht angestellten Versuche ergaben Folgendes: Beim Einleiten von Stickoxyd in eine Benzollösung von Quecksilberdiphenyl entstehen bei nicht ganz peinlich genauem Luftabschlufs in wechselnder Menge Diazobenzolnitrat, $C_6H_5N:N.NO_3$, und Quecksilberphenylnitrat, $C_6H_5.Hg.NO_3$, bei genauem Luftabschlufs jedoch wirkt das Stickoxyd auf Quecksilberdiphenyl gar nicht ein. Salpetrigsäureanhydrid kam in Chloroformlösung zur Einwirkung und reagirte wie ein Gemisch von NO und NO_2. Gelöstes Quecksilberdiphenyl wurde umgewandelt in ein Gemenge von Diazobenzolnitrat, Nitrosobenzol und Mercuriphenylnitrat. Die drei Producte können durch Zugabe von Wasser zu dem Reactionsgemisch getrennt werden. Das sehr schwer lösliche Mercuriphenylnitrat bleibt auf dem Filter, in der wässerigen Lösung befindet sich das Diazobenzolnitrat (abscheidbar in der Form des β-Naphtolfarbstoffes). Die schön grün gefärbte Chloroformlösung enthält das Nitrosobenzol. — Auf Nitrosobenzol, welches in Chloroform gelöst ist, wirkt Stickoxyd unter lebhafter Absorption des Gases und Bildung eines weifsen, krystallinischen Niederschlages von Diazobenzolnitrat ein. Es wurden bis zu 70 Proc. der nach der Gleichung $C_6H_5.NO + 2NO = C_6H_5.N_2.NO_3$ zu erwartenden Menge an Diazoniumnitrat, welches als Phenylazo-β-naphtol gewogen wurde, erhalten. *Hr.*

L. Pesci[2]) hat seine Untersuchungen[3]) über *Quecksilberanilin* fortgesetzt. Nachdem er früher (l. c.) nachgewiesen hatte, dafs die aus Anilin und Quecksilberoxyd entstehenden Körper als Verbindungen des p-Quecksilberdiphenylenquecksilberdiamins, $Hg_2(C_6H_5NH)_2$, mit Anilin aufzufassen sind, dafs also die aus Anilin und Quecksilberoxyd in statu nascendi in octaëdrischen Formen

[1]) Ber. 30, 506—513. — [2]) Gazz. chim. ital. 27, I, 567. — [3]) JB. f. 1892, S. 2096 ff.; f. 1893, S. 1971 ff.; Gazz. chim. ital. 22, I, 373; 23, II, 529; 24, II, 449.

sich abscheidende Verbindung nach der Formel $2[Hg(-C_6H_5N-, -C_6H_5N-)Hg] + 5\,C_6H_5NH_2$, die aus dieser durch Behandeln mit 2 Proc. Anilin und 1 Proc. Kalihydrat haltigem Wasser bei 80° sich in quadratischen Tafeln abscheidende Verbindung nach der Formel $3[Hg(-C_6H_5N-, -C_6H_5N-)Hg] + 7\,C_6H_5NH_2$ und endlich die aus ihr durch Behandeln mit 15proc. Kalilauge entstehende, hexagonale Tafeln bildende Verbindung nach der Formel $Hg(-C_6H_5N-, -C_6H_5N-)Hg + 2\,C_6H_5NH_2$ constituirt ist, fand er, dafs die aus Anilin und Quecksilberoxyd in statu nascendi entstehende Verbindung beim Behandeln mit 1,5 Proc. Anilin enthaltender, 15proc. Kalilauge in einen in hexagonalen Tafeln krystallisirenden Körper übergeht, welcher das mit dem schon früher beschriebenen (l. c.) p-Quecksilberanilin, $Hg(C_6H_4NH_2)_2$, isomere *Quecksilberanilin*, $(C_6H_5NH)_2Hg$, darstellt. Mit Natriumhyposulfit reagirt dasselbe nach der Gleichung: $(C_6H_5NH)_2Hg + Na_2S_2O_3 + 2\,H_2O = HgS_2O_3 + 2\,C_6H_5NH_2 + 2\,NaOH$ unter Bildung von 1 Mol. Quecksilberhyposulfit, 2 Mol. Anilin und 2 Mol. Natriumhydroxyd. Mit Jodkalium reagirt es nach der Gleichung: $(C_6H_5NH)_2Hg + JK + 2\,H_2O = HgJ_2 + 2\,C_6H_5NH_2 + 2\,KOH$ unter Bildung von 1 Mol. Quecksilberjodid, 2 Mol. Anilin und 2 Mol. Kaliumhydroxyd. Mit Bromammonium reagirt es nach der Gleichung: $(C_6H_5NH)_2Hg + 2\,BrNH_4 = HgBr_2 + 2\,C_6H_5NH_2 + 2\,NH_3$ unter Bildung von 1 Mol. Quecksilberbromid, 2 Mol. Anilin und 2 Mol. Ammoniak. Um die Constitution des Quecksilberanilins noch weiter festzustellen, wurde die Einwirkung von Schwefelkohlenstoff auf dasselbe untersucht und gefunden, dafs dabei nach der Gleichung: $(C_6H_5NH)_2Hg + CS_2 = HgS + (C_6H_5NH)_2CS$ Quecksilbersulfid und Diphenylsulfoharnstoff, letzterer in farblosen, glänzenden, bei 150,5° schmelzenden Tafeln, erhalten wird. Schliefslich wurde noch durch Behandeln von Quecksilberanilin (1 Mol.) mit Quecksilberacetat (1 Mol.) in wässeriger Lösung eine Verbindung von der Formel $Hg(-C_6H_4NHC_2H_4O_2, -C_6H_4NHC_2H_4O_2)Hg$ gewonnen, welche feine, schwach gelb gefärbte, durchsichtige, stark lichtbrechende, in Wasser, Alkohol und Aether nicht, in Essigsäure lösliche Nadeln darstellt. — Die Untersuchungen von L. Pesci[1]) über die *Queck-*

[1]) JB. f. 1892, S. 2096—2100, 2488 f.; f. 1893, S. 1969—1974; siehe oben; Gazz. chim. ital. 22, I, 373 (Pesci); 22, II, 32 (Pesci) u. 575 (Balestra); 23, II, 521 (Pesci), 534 (Piccinini), 544 (Ruspaggiari); 24, II, 153 (Piccinini), 449 (Pesci), 457 (Piccinini); 25, I, 394 (Pesci); 25, II, 423 (Pesci); 26, II, 54 (Pesci); 27, I, 1 (Ruspaggiari), 14 (Prussia), 18 (Cerdelli), 23 (Garbarini), 567 (Pesci).

silberverbindungen organischer Basen finden sich auch in einer deutschen Zeitschrift[1]) übersichtlich zusammengestellt. *Wt.*

L. Prussia[2]) stellte *vom Benzilanilin sich ableitende organische Quecksilberverbindungen* dar, welche alle die wie ein zweiwerthiges Metallatom functionirende Gruppe:

$$\left(Hg\left\langle\begin{array}{l} C_6H_4\text{—}NH\text{—}C_7H_7 \\ \qquad\quad | \\ \qquad\quad Hg \\ \qquad\quad | \\ C_6H_4\text{—}NH\text{—}C_7H_7 \end{array}\right.\right)''$$

enthalten. Er erhielt das *p-Quecksilberdiphenylendibenzilquecksilberdiammoniumacetat*:

$$Hg\left\langle\begin{array}{l} C_6H_4NHC_7H_7C_2H_3O_2 \\ \qquad\ | \\ \qquad\ Hg \\ \qquad\ | \\ C_6H_4NHC_7H_7C_2H_3O_2 \end{array}\right.$$

durch Behandeln von Benzilanilin mit einer alkoholischen Quecksilberacetatlösung in Form von feinen Nadeln oder kleinen Prismen. Es ist unlöslich in Wasser, schwer löslich in kaltem, etwas leichter löslich in siedendem Alkohol, leicht löslich in Chloroform und schmilzt bei 143,5 bis 144°. Durch Behandeln mit einer alkoholischen Chlorcalciumlösung wird es in das *p-Quecksilberdiphenylendibenzilquecksilberdiammoniumchlorid*:

$$Hg\left\langle\begin{array}{l} C_6H_4NHC_7H_7Cl \\ \qquad\ | \\ \qquad\ Hg \\ \qquad\ | \\ C_6H_4NHC_7H_7Cl \end{array}\right.$$

übergeführt, welches glänzende, bei 173 bis 174° schmelzende, weifse, in siedendem Benzol wenig, in siedendem Methyl- und Aethylalkohol etwas leichter lösliche Blättchen darstellt. Beim Behandeln mit Kalilauge verwandelt das Acetat sich in das kleine, farblose Prismen bildende, 3 Mol. Krystallwasser enthaltende, unter Zersetzung bei 215,5° schmelzende, schwach alkalische Reaction besitzende, beim Kochen mit Wasser sich zersetzende *p-Quecksilberdiphenylendibenzilquecksilberdiammoniumhydrat*:

$$Hg\left\langle\begin{array}{l} C_6H_4NHC_7H_7OH \\ \qquad\ | \\ \qquad\ Hg \\ \qquad\ | \\ C_6H_4NHC_7H_7OH \end{array}\right. \cdot 3\,H_2O.$$

Dasselbe geht beim Behandeln mit Salpetersäure in das *p-Quecksilberdiphenylendibenzilquecksilberammoniumnitrat*:

[1]) Zeitschr. anorg. Chem. 15, 208. — [2]) Gazz. chim. ital. 27, I, 14.

$$Hg\left\langle\begin{array}{l} C_6H_4NHC_7H_7NO_3 \\ \quad\;\; | \\ \quad\; Hg \\ \quad\;\; | \\ C_6H_4NHC_7H_7NO_3 \end{array}\right.$$

über, welches in Form eines weifsen, krystallinischen Pulvers erhalten wird, das sich beim Kochen mit Wasser zersetzt, in Methylalkohol und Benzol unlöslich, in siedendem Aethylalkohol sehr wenig löslich ist und unter Zersetzung bei 150° schmilzt. Beim Behandeln des Hydrats mit Natriumhyposulfit erhält man nach der Gleichung:

$$Hg\left\langle\begin{array}{l} C_6H_4NHC_7H_7OH \\ \quad\;\; | \\ \quad\; Hg \\ \quad\;\; | \\ C_6H_4NHC_7H_7OH \end{array}\right. + Na_2S_2O_3 = HgS_2O_3 + 2\,NaOH + Hg(C_6H_4NHC_7H_7)_2$$

p-Quecksilberbenzilanilin, $Hg(C_6H_4NHC_7H_7)_2$, in Gestalt von sehr kleinen, farblosen, unter theilweiser Zersetzung bei 171,5° schmelzenden, in Wasser, Methyl- und Aethylalkohol unlöslichen Nadeln. *Wt.*

F. Cerdelli[1]) berichtete über *Quecksilberpiperidinverbindungen.* Dieselben enthalten die zweiwerthige Quecksilberpiperidingruppe $[(C_5H_{11}N)_2Hg]''$. Das *Quecksilberpiperidinsulfat*, $[(C_5H_{11})_2Hg]SO_4 . 6\,H_2O$, wird beim Sättigen einer concentrirten, wässerigen Piperidinsulfatlösung mit gelbem Quecksilberoxyd erhalten und krystallisirt in farblosen, glänzenden, 6 Mol. Krystallwasser enthaltenden, in Alkohol wenig, in Aether und Benzol nicht, in Wasser zwar löslichen, sich aber damit zersetzenden Prismen. Aus diesem Sulfat das correspondirende Oxydhydrat $[(C_5H_{11})_2Hg](OH)_2$ darzustellen, gelang nur in so weit, als beim Zersetzen des Sulfats mit Baryumcarbonat eine wässerige Lösung dieser Base erhalten wurde, welche sich aber beim Verdunsten zersetzt. Beim Behandeln von Piperidin in der Wärme mit Quecksilberchlorid erhält man eine *Piperidinquecksilberchloridverbindung* von der Formel: $3\,[(C_5H_{11})_2Hg]Cl_2 . HgCl_2$ in Form von glänzenden, farblosen, in den gewöhnlichen Lösungsmitteln unlöslichen, mit Wasser sich zersetzenden Nadeln. Dagegen entsteht beim Behandeln einer Lösung von Quecksilberpiperidinsulfat mit einer verdünnten Chlornatriumlösung eine *Piperidinquecksilberchloridverbindung* von der Formel $2\,[(C_5H_{11})_2Hg]Cl_2 . HgCl_2$, welche ein weifses, amorphes, in den gewöhnlichen Lösungsmitteln unlösliches, beim Erwärmen sich zersetzendes Pulver darstellt. *Wt.*

---

[1]) Gazz. chim. ital. 27, I, 18.

G. Garbarini[1]) berichtete über *organische, vom α-Picolin sich ableitende Quecksilberverbindungen.* Er erhielt das *Quecksilber-α-picolinsulfat*, $[(C_6H_7N)_2Hg]SO_4 . 3^1/_2 H_2O$, durch Versetzen einer Lösung von α-Picolin (4 g) in Wasser (5 g) mit fein gepulvertem Quecksilbersulfat (6 g) in Form von farblosen, zu einer strahligen Masse vereinigten Nadeln, welche durch Alkohol zersetzt werden, in Wasser äufserst leicht löslich sind und sich beim Erhitzen auf circa 200° ohne zu schmelzen zersetzen. Aus dem Sulfat das *Quecksilber-α-picolinhydrat*, $[(C_6H_7N)_2Hg](OH)_2$, in freiem Zustande zu gewinnen, gelang nicht, es wurde nur in wässeriger Lösung erhalten. Beim Sättigen von Picolin mit fein gepulvertem Sublimat erhält man eine *Quecksilber-α-picolinchloridverbindung* von der Formel $5[(C_6H_7N)Hg]Cl_2 + HgCl_2$, welche in farblosen, glänzenden, in Wasser und Alkohol in der Kälte wenig, in der Wärme leichter löslichen, bei 170 bis 172° schmelzenden Nadeln krystallisirt. Eine andere *Quecksilber-α-picolinchloridverbindung* von der Formel $[(C_6H_7N)_2Hg]Cl_2 . HgCl_2$ entsteht beim Behandeln von Picolin (2 Mol.) mit Sublimat (1 Mol.) in alkoholischer Lösung, oder auch beim Behandeln von Quecksilberpicolinsulfat in wässeriger Lösung mit einer ebenfalls wässerigen Chlornatriumlösung. Es bildet mikroskopische, farblose, in Benzol sehr wenig, in Wasser, Aethyl- und Methylalkohol in der Kälte wenig, in der Wärme leichter lösliche Nadeln. *Wt.*

Albuminate.

O. Loew. Labilität und Energie in Bezug auf Protoplasma[2]). — Verfasser erörtert zunächst eingehend das Verhalten labiler Verbindungen, die sich leicht in isomere stabile Modificationen überführen lassen, und kommt zu dem Schlufs, dafs die Umwandlung von Albumin des lebenden Protoplasmas zu dem davon sehr verschiedenen Albumin des todten Protoplasmas eine merkwürdige Analogie zu der Umwandlung einer labilen Substanz in eine stabile Modification zeige. Albumin selbst entsteht wahrscheinlich durch Condensation eines hypothetischen Aldehyds, der in den Pflanzenzellen entweder aus Asparagin hervorgeht, oder aus Formaldehyd und Ammoniak aufgebaut wird. Verfasser weist darauf hin, dafs die Bildung von Albumin oft sehr schnell vor

---

[1]) Gazz. chim. ital. 27, I, 23. — [2]) Imp. Univers. College of agriculture, Bullet. 2, 393—405; Ref.: Chem. Centr. 68, I, 930—931.

sich geht und Asparagin in nahen physiologischen Beziehungen zu ihm steht. Ferner findet sich häufig in Pflanzen als Reservestoff eine höchst labile Art von Albumin mit Aldehydcharakter, dessen chemische Natur durch dieselben Einflüsse geändert wird, durch die das Protoplasma getödtet wird. Weiter nimmt Verfasser an, dafs die Labilität des Albumins und des lebenden Protoplasmas bedingt werde durch die Gegenwart von Aldehyd- und Amidogruppen. Einen Beweis hierfür erblickt Verfasser darin, dafs Verbindungen, die auf Aldehyde resp. labile Amidogruppen reagiren, für alle Organismen Gifte sind, und hebt Verfasser noch schliefslich hervor, dafs der Uebergang lebenden Protoplasmas in todtes begleitet ist von Zusammenziehung und Entwickelung von Hitze. *Rh.*

T. Kosutany. Untersuchungen über die Entstehung des Pflanzeneiweifses [1]). — Zur Lösung der Frage, ob die Assimilation und der damit verbundene Reductionsprocefs einen Einflufs auf die Eiweifsproduction aus Asparagin haben kann, wurden vergleichende Untersuchungen der Blätter von Riparia sauvage beim Tageslicht und bei der Nacht angestellt; dieselben haben Folgendes ergeben: 1. Der Stickstoffgehalt der Blätter sinkt mit ihrem Alter. 2. In der Nacht ist in den Blättern etwas mehr Stickstoff enthalten als am Tage. 3. Die Blatthälften enthalten in der Nacht weniger nicht eiweifsartige Verbindungen und daher mehr Eiweifsstoffe. In der Nacht vermehrt sich die Menge der eiweifsartigen Stickstoffverbindungen auf Kosten der nicht eiweifsartigen, oder, mit anderen Worten, die nicht eiweifsartigen Stickstoffverbindungen werden in der Nacht in höherem Grade in Eiweifs umgesetzt, als am Tage. 4. Der Säuregehalt ist in der Nacht gröfser, als bei Tage. 5. Der Zuckergehalt der Blätter ist am Tage bedeutend gröfser, als in der Nacht. 6. Der Wassergehalt ist in der Nacht etwas gröfser, als am Tage. *Ld.*

Emil Godlewski. Zur Kenntnifs der Eiweifsbildung aus Nitraten in der Pflanze. [Vorläufige Mittheilung.] [2]) — Zur Beantwortung der Fragen, ob die *Nitratzersetzung* ohne Licht und Chlorophyll überhaupt nicht stattfinden kann, und ob diese mit dem Assimilationsprocesse der Kohlensäure zusammenhängt, wurden Weizenkeimlinge unter Ausschlufs der Kohlehydratassimilation theils im Lichte, theils im Dunkeln in salpeterhaltiger Nährstofflösung cultivirt. Die Resultate der Versuche werden in folgenden

[1]) Landw. Vers.-Stat. 48, 13—32. — [2]) Biederm. Centr. 26, 834—838; Anz. Akad. Wiss. Krakau 1897, S. 164.

Sätzen zusammengefafst: 1. Werden Weizenkeimpflanzen in salpeterhaltiger Nährlösung gezogen, so tritt im Dunkeln wie im Lichte bedeutende Anhäufung der Nitrate in den Pflänzchen ein. 2. Auch bei den höheren Pflanzen ist die Bildung der Proteïnstoffe auf Kosten der Nitrate nicht unmittelbar an den Assimilationsprocefs gebunden. 3. Die Bildung der Eiweifsstoffe auf Kosten der Nitrate ist bei den Weizenkeimlingen unter den gewöhnlichen Bedingungen ohne Lichtwirkung unmöglich. 4. Die Proteïnstoffe bilden sich in der Pflanze nicht unmittelbar aus Nitratstickstoff und stickstofffreien organischen Verbindungen, sondern zunächst werden gewisse nicht proteïnartige Verbindungen gebildet, welche erst weiter sich zu Eiweifsstoffen umwandeln. 5. Diese intermediären, nicht proteïnartigen Stickstoffverbindungen können sich in den Weizenkeimpflanzen auf Kosten der Nitrate auch im Dunkeln bilden, ihre Umbildung zu Proteïnstoffen erfolgt aber nur im Lichte. *Ld.*

A. Wróblewski. Zur Classification der Proteïnstoffe [1]). — Wróblewski schlägt folgende Classification vor: I. Classe: *Eiweifsstoffe.* 1. *Albumine* (Eieralbumin, Serumalbumin, Lactalbumin, Muskelalbumin, Pflanzenalbumin); 2. *Globuline* (Eierglobulin, Serumglobulin, Lactoglobulin, Fibrinogen, Myosin, Pflanzenglobuline, Vitelline?); 3. *alkohollösliche Eiweifsstoffe* (hauptsächlich pflanzlichen Ursprungs); 4. *Albuminate*; 5. *Acidalbumine* (Syntonin und dergl.); 6. *coagulirte Eiweifsstoffe* (Fibrin, Paracaseïn, in der Hitze coagulirtes Eiweifs). — II. Classe: *Zusammengesetzte Eiweifsstoffe.* 1. *Glycoproteïde* (Mucine, Mucoide); 2. *Hämoglobine*; 3. *Nucleoalbumine*; 4. *Caseïne* (Kuhcaseïn, Frauencaseïn); 5. *Nucleïne*; 6. *Amyloid*; 7. *Histone*? — III. Classe: *Eiweifsähnliche Substanzen.* 1. Unterclasse: Die Gerüstsubstanzen. 1. *Keratine*; 2. *Elastine*; 3. *Collagen* (Collagen, Leim u. dergl.). 2. Unterclasse: Albumosen und Peptone. 3. Unterclasse: Enzyme. 1. *Proteolytische Enzyme* (Pepsin, Trypsin, Papayotin); 2. *amylolytische Enzyme* (Diastase, Invertin); 3. *Fett spaltende Enzyme* (Steapsin); 4. *Glycosid spaltende Enzyme*; 5. *Amid spaltende Enzyme* (Urase); 6. *Gerinnungsenzyme* (Labenzym). Für die Proteïnstoffe wird folgende Definition gegeben: die Proteïnstoffe sind Körper, welche bei der vollständigen Spaltung durch Säuren als Endproducte Ammoniak, stickstoffhaltige organische Basen und Amidosäuren geben. Zum Schlusse werden die einzelnen Gruppen kurz besprochen. *Ld.*

O. Schmiedeberg. Ueber die Elementarformeln einiger

[1]) Ber. 30, 3045—3052.

Eiweifskörper und über die Zusammensetzung und die Natur der Melanine[1]). — Die Untersuchung der aus melanotischen Sarkomen dargestellten *Melanine* ergab, dafs dieselben als Abkömmlinge der Eiweifskörper anzusehen sind. Zum Vergleiche wurden aus den Analysen der Eiweifskörper folgende Formeln berechnet: für *Fibrin* $C_{108}H_{162}N_{30}SO_{34}$, *Fibrinoglobulin* $C_{114}H_{176}N_{30}SO_{37}$, *Fibrinogen* $C_{111}H_{168}N_{30}SO_{38} + \frac{1}{2}H_2O$, *Protofibrinose* $C_{102}H_{150}N_{30}SO_{31} + 5H_2O$, *Heterofibrinose* $C_{102}H_{150}N_{30}SO_{31} + 5H_2O$, *Deuteroalbumose* aus Witte's Pepton dieselbe Formel, *Dysfibrinose* $C_{105}H_{156}N_{30}SO_{33} + 4H_2O$. Für die *Hemialbumosen* $C_{102}H_{150}N_{30}SO_{31} + 5H_2O$ bezw. mit mehr oder weniger Krystallwasser, *Amphopepton* $C_{108}H_{178}N_{30}SO_{43}$, *Antipepton* $C_{108}H_{178}N_{30}SO_{43} + 1\frac{1}{2}H_2O$. Für Antipepton verschiedener Darstellung ergeben sich abweichende Formeln, vielleicht bestehen verschiedene Antipeptone, die durch Austritt von Leucin- und Tyrosinmolekülen entstehen. Für die Albumosen aus Paraglobulin werden folgende Formeln berechnet: *Protalbumose* $C_{111}H_{176}N_{30}SO_{38} + \frac{1}{2}H_2O$, *Heteroalbumose* $C_{114}H_{176}N_{30}SO_{38} + \frac{1}{2}H_2O$, *Deuteroalbumose* $C_{111}H_{176}N_{30}SO_{38} + H_2O$, *Myosin* $C_{108}H_{172}N_{30}SO_{33}$, *Myoglobulin* $C_{114}H_{174}N_{30}SO_{36} + \frac{1}{2}H_2O$, *Protalbumose aus Myosin* $C_{108}H_{174}N_{30}SO_{34}$, *Deuteroalbumose* $C_{105}H_{178}N_{30}SO_{36}$. Die Grundformel für das *Serumalbumin* aus Pferdeblut ist $C_{78}H_{122}N_{20}SO_{24}$, die des *Eieralbumins* $C_{80}H_{122}N_{20}SO_{24} + H_2O$, des *Antialbumids* Kühne's $C_{120}H_{187}N_{27}SO_{37}$, des *Hemipeptons* (aus Serumalbumin) $C_{111}H_{176}N_{30}SO_{44} + \frac{1}{2}H_2O$, des *Desamidoalbumins* Lieberkühn's $C_{160}H_{239}N_{27}S_2O_{65}$, der *Oxyprotsulfonsäure* Maly's $C_{80}H_{122}N_{20}SO_{27} + 2\frac{1}{2}H_2O$. Reines coagulirtes Serumalbumin wurde mit Salzsäure gekocht, die Flüssigkeit eingedampft, der Rückstand mit Wasser behandelt, es bleibt ein unlöslicher schwarzer Körper zurück, welcher durch Lösen in Lauge und Fällen mit Säure gereinigt wurde; dieser Körper, *Melanoidinsäure* genannt, ist nach der Formel $C_{240}H_{381}N_{17}S_2O_{58}$ zusammengesetzt. Das aus einer sarkomatösen Leber dargestellte *Melanin* hat die Formel $C_{68}H_{72}N_{10}SO_{26} + \frac{1}{2}H_2O$. Die aus den Pigmentkörnern dargestellte *Sarkomelaninsäure* erwies sich nach der Formel $C_{68}H_{64}N_{10}SO_{26} + 2\frac{1}{2}H_2O$, auch eine stickstoffreichere Säure $C_{63}H_{67}N_{13}SO_{26} + 3\frac{1}{2}H_2O$ wurde dargestellt. Die früher von Anderen dargestellten Melanine zeigten andere Zusammensetzung; es mag das von der verschiedenen Art ihrer Entstehung aus den Eiweifskörpern herrühren. *Ld.*

D. Finkler. Verfahren zur Gewinnung von Eiweifssubstanzen

[1]) Chem. Centr. 68, I, 1062—1064, Ref.

aus animalischen oder vegetabilischen Körpern. D. R.-P. Nr. 93042 [1]). — Um die theils schmeckenden, theils riechenden Verunreinigungen des thierischen oder pflanzlichen Eiweifses zu entfernen, zerstört man sie durch Erhitzen mit Wasserstoffsuperoxyd, wobei sie in lösliche Producte übergehen, die durch Waschen mit Wasser, Alkohol, Aether, Benzin, Schwefelkohlenstoff, neutrale Seifenlösung entfernt werden. *Ld.*

Ludwig Paul. Blutalbumin [2]). — Die Actiengesellschaft für Anilinfabrikation stellt nach folgendem Verfahren „Blutalbumin" dar. 30 g frisches Ochsenblut werden mit 3,5 kg reinem Alkohol von 95° Tr. versetzt, wodurch dasselbe für Wochen haltbar wird. Diese Mischung fliefst in dünnem Strahle mittelst eines Glashebers in 198 kg Alkohol von 89,5 Vol.-Proc., welcher 2,2 kg Schwefelsäure enthält und mittelst eines Rührwerks gemischt wird. Das „Blutalbumin" scheidet sich dabei als grauweifse, flockige Masse ab, wird mittelst einer speciellen Vorrichtung gewaschen, geprefst und bei 35° getrocknet. *Wr.*

Ivar Bang. Ueber die Kohlehydratgruppe in dem Leukonucleïn [3]). — Verfasser hat aus einem tuberculösen Pleuraexsudat ein Nucleoalbumin isolirt, welches Phosphor enthielt, Xanthinbasen abspalten liefs und aufserdem Pentosereaction gab. Das daraus dargestellte Pentosazon schmolz bei 155 bis 156°, womit es bewiesen sein soll, dafs man aus dem Leukonucleïn Pentose abspalten kann. *Wr.*

N. Krawkow. Ueber die Kohlehydratgruppe im Eiweifsmolekül [4]). — Die Kohlehydratgruppe ist nicht in jedem Eiweifs nachzuweisen. Nach Verfasser können die Albumose-Peptone Kupferoxyd in alkalischer Lösung reduciren, diese Reduction kann aber nicht für das Vorhandensein eines Kohlehydrates sprechen. Verfasser betrachtet alle Kohlehydrate, die durch Säurewirkung von den verschiedenen Eiweifsstoffen abgespalten werden, als mit einander identisch, da ihre Osazone alle den Schmelzp. 182 bis 185° haben. *Wr.*

John W. Pickering. The Chemical and Physiological Reactions of certain Synthesised Proteid-like Substances [5]). — Werden gewisse Derivate der Eiweifskörper und andere Substanzen von ähnlicher Constitution mit Phosphorpentoxyd oder Phosphorpenta-

---

[1]) Patentbl. **18**, 519. — [2]) Zeitschr. angew. Chem. 1897, S. 174—175. — [3]) D. med. Wochenschr. **23**, 21; Ref.: Chemikerzeit. **21**, 151. — [4]) Arch. Physiol. **65**, 281; Ref.: Chemikerzeit. **21**, 78. — [5]) Lond. R. Soc. Proc. **60**, 337—349.

chlorid erhitzt, so entstehen Verbindungen, die in ihrem physikalischen, chemischen und physiologischen Verhalten den Eiweifskörpern ähnlich sind. Solche eiweifsähnliche Substanzen wurden dargestellt aus Metamidobenzoësäure und Biuret, aus Tyrosin und Biuret, aus Alloxan und Metamidobenzoësäure, aus Paramidobenzoësäure, endlich aus Tyrosin und Xanthin. *Ld.*

H. Schjerning. Beiträge zur Chemie der Proteïnfällungen [1]). — Verfasser untersucht eingehend den Einflufs, den zugesetzte Salze der leichten Metalle auf die Fällung der Proteïne durch die Metallsalzlösungen von Zinnchlorür, Bleiacetat, Ferriacetat, Uranlösung, Magnesiumsulfatlösung ausüben. Verfasser benutzt hauptsächlich Salzlösungen, die dieselbe Säure enthalten, wie das Fällungsmittel und mit Rücksicht darauf, dafs der Hauptbestandtheil der Proteïnstoffasche Phosphorsäure ist, auch regelmäfsig Natriumphosphat. Es ist nicht gut möglich, in Kürze ein Bild der ausgedehnten Abhandlung zu geben, die sich weiter mit der Trennung der Proteïne durch successive Fällungen mittelst der fünf aufgezählten Metallsalze für sich, oder nach Zusatz von Leichtmetallsalzen befafst, und vielfach Erörterungen mehr speculativer Natur enthält. *Bl.*

E. Schulze. Ueber die Zersetzung der Eiweifsstoffe und über die Bildung des Asparagins und des Glutamins in Keimpflanzen [2]). — Aus den einschlägigen Untersuchungen über *Eiweifszersetzung* und *Bildung von Asparagin* und *Glutamin* ergiebt sich Folgendes: In Keimpflanzen findet man stets, wenn die Reservestoffbehälter gröfstentheils entleert sind, neben Eiweifsstoffen lösliche, krystallisirende, stickstoffhaltige Verbindungen, die man theils wahrscheinlich, theils sicher als Producte des Eiweifsumsatzes betrachten kann; verschiedene Keimpflanzen enthalten nicht immer die gleichen Producte dieser Art und auch in den gleichen Keimpflanzen sind unter geänderten äufseren Verhältnissen verschiedene Amidosäuren beobachtet worden. Das soll keineswegs so erklärt werden, dafs der Zerfall der Eiweifsstoffe in den verschiedenen Keimpflanzenarten nicht in der gleichen Weise erfolgt, sondern dafs im Wesentlichen stets die gleichen stickstoffhaltigen Producte entstehen, dafs aber einige von ihnen bald bis auf einen geringen Rest oder vollständig umgewandelt werden; bei dieser Umwandlung kann Ammoniak entstehen, das zur Synthese von Asparagin und Glutamin verwendet wird und darin wäre der Grund für die starke Anhäufung dieser Amide in manchen Ob-

---

[1]) Zeitschr. anal. Chem. 36, 643—663. — [2]) Chemikerzeit. 21, 625—628.

jecten zu suchen. Die Frage, welche nicht eiweifsartige Stickstoffverbindungen zur Bildung von Asparagin und Glutamin dienen, kann dermalen nicht erschöpfend beantwortet werden, weil wir noch nicht alle Eiweifs-Spaltungsproducte in den Keimpflanzen kennen. Die beiden Amide können sich in der Pflanze aus Ammoniak und stickstofffreien organischen Substanzen bilden. Für die Eiweifssynthese in der Pflanze sind nicht alle stickstoffhaltigen Verbindungen gleich geeignet, Asparagin und Glutamin scheinen dazu besonders geeignet zu sein. Nach den geltenden Anschauungen wird die Zersetzung der Eiweifsstoffe in den Keimpflanzen somit auf eine hydrolytische Spaltung zurückgeführt und es ist möglich, dafs dabei die Eiweifsstoffe in der gleichen Weise zerfallen, wie das im Thierkörper geschieht. Im Thierkörper unterliegen die Spaltungsproducte mit Ausnahme des Ammoniaks der Oxydation, auch in der Pflanze können sie unter Umständen langsam oxydirt werden, das Ammoniak wird hier zur Bildung von Asparagin und anderen zur Regeneration von Eiweifs brauchbaren Stickstoffverbindungen verwendet; es würde nach diesen Annahmen trotz der Verschiedenheit der stickstoffhaltigen Endproducte in Bezug auf das Schicksal der beim Eiweifszerfall entstehenden Stickstoffverbindungen zwischen Pflanzen und Thier in vielen Punkten Uebereinstimmung bestehen. Der Schwefel der zerfallenen Eiweifskörper wird nicht nur im Thierkörper, sondern auch in den Keimpflanzen schliefslich in schwefelsaure Salze übergeführt. *Ld.*

S. Rideal und C. G. Stewart. Ueber die Bestimmung von Proteïnsubstanzen durch Chlor[1]). — Verfasser haben gefunden, dafs Proteïnsubstanzen in wässeriger Lösung quantitativ durch Chlor gefällt werden. Der zuerst schleimige, dann pulverige Niederschlag läfst sich im Vacuum, oder auch bei 70 bis 80° ohne Zersetzung trocknen, der Stickstoffgehalt aus den verschiedensten Albuminoiden ist stets 13 bis 14 Proc. Mittelst dieser Methode bestimmten die Verfasser die Gelatine im Fleischextract. Das Gewicht der trockenen Niederschläge wird mit 0,78 multiplicirt. Die gefundenen Werthe stimmen mit den nach den besten anderen Methoden gewonnenen. Basen, wie Kreatin etc., werden nicht gefällt. Pepton wird ebenfalls gefällt, doch ist der Factor 0,78 hier nicht anwendbar. Brom giebt ebenfalls Fällungen, die Verfasser nicht näher untersuchten (vgl. unten). Verfasser glauben, dafs auch frisch hergestellte Gelatinelösung bereits hydrolytisch ersetzt sei. *Bl.*

---

[1]) Analyst 22, 228—235.

H. Tryller. Eine Modification der Eiweifsstickstoffbestimmung nach Stutzer für stärkereiche Substanzen [1]. — Die Bestimmung des Eiweifsstickstoffes nach Stutzer durch Fällen mit Kupferhydroxyd führt bei stärkereichen Substanzen durch Verkleisterung der Stärke zu sehr schwer filtrirbaren und auswaschbaren Lösungen. Dem hilft Verfasser dadurch ab, dafs er die Stärke durch Diastase in Lösung bringt; er zeigt an mehreren Beispielen, dafs durch die Diastasewirkung keine derartige Veränderung des Eiweifses stattfindet, durch die dasselbe der Fällung durch das Kupferhydroxyd entgehen könnte. *Bl.*

A. H. Allen und A. B. Searle. Neues Verfahren zur Bestimmung von eiweifsartigen und leimartigen Körpern [2]. — Dasselbe beruht darauf, dafs in dem obigen Verfahren von S. Rideal und C. G. Stewart das Chlor durch Brom ersetzt wird. 1 g der Eiweifssubstanz, mit Wasser zu 100 ccm gelöst, wird mit Salzsäure angesäuert und unter Umrühren mit Ueberschufs an Bromwasser versetzt; der zuerst flockige Niederschlag wird zähe und klebt an den Gefäfswandungen. Man decantirt durch ein Soxhlet'sches Filterrohr, giebt nach dem Auswaschen Filter sammt Niederschlag ins Gefäfs zurück, setzt 20 ccm concentrirte Schwefelsäure zu, erwärmt, fügt nach Aufhören des Schäumens 10 g Kaliumsulfat hinzu und erhitzt bis zur Farblosigkeit. Nach dem Abkühlen wird verdünnt und nach Zusatz von Aetznatron das Ammoniak abdestillirt, mit Normalsäure titrirt und aus dem Stickstoff durch Multiplication mit 6,33 für Eiweifskörper, und mit 5,5 für Leimkörper das Proteïn berechnet. Die Extractionsstoffe des Fleisches werden nur in concentrirter Lösung theilweise gefällt und lösen sich leicht in verdünnter Salzsäure. Schliefslich behandeln die Verfasser eingehend die Analyse von Fleischextract. Dasselbe enthält Albumosen, kann aber nach den Verfassern keine nennenswerthen Peptonmengen enthalten. *Bl.*

Bourceau. Un nouveau réactif des albumines urinaires [3]. — Oxyphenylsulfonsäure, mit einem Drittel Sulfosalicylsäure in Lösung, giebt ein Reagens, welches coagulirbare Eiweifsstoffe und Alkalialbumine fällt, dagegen Propeptone, Peptone, Alkaloide, Antipyrin, Salicylate, Urate, Phosphate nicht fällt. *Ld.*

A. A. Panormoff. Ueber Eigenschaften eines der im Taubenei enthaltenen Albumine [4]. — Bei der Concentration der neutrali-

---

[1] Chemikerzeit. 21, 54. — [2] Analyst 22, 258—263. — [3] Bull. soc. chim. [3] 17, 671. — [4] J. russ. phys.-chem. Ges. 29, 372; Ref.: Chem. Centr. 68, II, 595—596.

sirten und mit Ammoniumsulfat gesättigten Lösung von Taubeneiweifs scheiden sich nach einander zwei Albumine von verschiedenen Eigenschaften ab, das eine krystallinisch und in einer 27 proc. Ammoniumsulfatlösung löslich, das andere in letzterer unlöslich. Näher untersucht wurde bisher nur das lösliche Albumin, das sich von Hühnereiweifs durchaus unterscheidet, und Hydrochloro- und Hydrobromoderivate von demselben dargestellt. *Rh.*

A. A. Panormoff. Ueber Eigenschaften eines der im Taubenei enthaltenen Albumine [1]). — Beide durch fractionirtes Ausfällen mittelst Ammoniumsulfat von einander getrennten Albumine zeigten $[\alpha]_D = - 31,9^0$. Das in Ammoniumsulfat leicht lösliche krystallinische Albumin zeigte die für Albumine charakteristischen Reactionen. Beim vorsichtigen Neutralisiren mit Schwefelsäure, aber nicht mit Phosphorsäure, fällt es als wahrscheinlich salzartige Verbindung aus. Sein Chlorhydrat zeigte die Zusammensetzung C = 49,85 Proc., H = 7,06 Proc., N = 12,52 Proc., Cl = 2,25 Proc., S = 1,39 Proc., O = 26,94 Proc. und $[\alpha]_D = - 40,3^0$. Man erhält es durch Ausfällen der mit Salzsäure neutralisirten Albuminlösung mit Aether-Alkohol als weifsen Niederschlag, der in heifsem Wasser unlöslich ist. Erhitzt man jedoch das Chlorhydrat 15 Minuten mit 0,2 proc. Salzsäure auf 100°, so erhält man eine rothe Lösung, aus der Aether-Alkohol ein in warmem Wasser lösliches weifses Pulver fällt von der Zusammensetzung C = 50,68 Proc., H = 7,2 Proc., N = 12,78 Proc., Cl = 2,28 Proc., S = 1,11 Proc., O = 25,95 Proc., und $[\alpha]_D = - 45,8$ Proc. — Das Bromhydrat hat $[\alpha]_D = - 39,8^0$ und enthält C = 48,61 Proc., H = 6,65 Proc., N = 12,21 Proc., Br = 4,97 Proc. *Rh.*

E. Salkowski. Ueber die Einwirkung des überhitzten Wassers auf Eiweifs [2]). — Nach achtstündigem Erhitzen von Fleisch mit Wasser auf 130° unter Druck gingen 38 Proc. in Lösung, bei der Wiederholung der Extraction mit dem Rückstand nur sehr wenig. Die Trockensubstanz des ersten Extractes hatte 11,16 Proc. Aschengehalt, die der übrigen durchschnittlich 1,24 Proc., so dafs dieser Aschengehalt vom Verfasser für einen Bestandtheil der Eiweifskörper gehalten wird. Der Schwefelgehalt der ersten Extraction war geringer als der der folgenden. Bei der gleichen Behandlung von Fibrin ging mehr in Lösung, wobei Schwefel sowohl aus dem Rückstande, wie dem löslichen Theil als Schwefelwasserstoff abgespalten wurde. Der lösliche

[1]) J. russ. phys.-chem. Ges. 29, 398—404; Ref.: Chem. Centr. 68, II, 865. — [2]) Zeitschr. f. Biologie 34, 190—245.

Theil des Fibrins giebt mit Essigsäure eine Fällung, welche sich in überschüssiger Essigsäure löst und aus dieser Lösung wieder durch Kochsalz ausgefällt wird. Salpetersäure fällt zuerst, weitere zugesetzt löst sie wieder auf, um dann wieder zu fällen und schliefslich wieder theilweise zu lösen. Setzt man aber gleich einen grofsen Ueberschufs zu, so geht die anfängliche Fällung völlig in Lösung. Erwärmung erzeugt einen dauernden Niederschlag. Kochsalzlösung giebt in der Kälte eine Trübung und in der Wärme wenig Niederschlag. Ammonsulfat fällt vollständig. Ferrocyankalium und Essigsäure, Phosphorwolframsäure, Sublimat, Tannin, basisches Bleiacetat und Kupfersulfat geben Fällungen. Im Unterschied von Staumeister's Product giebt das Präparat die Reactionen von Millon, von Adamkiewicz und die Schwefelprobe. Durch Fäulnifs entstehen flüchtige Fettsäuren, Indol, Hydrozimmtsäure, Phenylessigsäure, Phenol, Kresol, Basen, aromatische Oxysäuren, Skatolcarbonsäure und Bernsteinsäure. Der Rest der Abhandlung ist rein physiologischer Natur. *v. Lb.*

Gowland Hopkins. Untersuchung über die Einwirkung der Halogene auf Eiweifs [1]). — In verdünnten, globulinfreien Lösungen von Hühnereiweifs erzeugen Chlor, Brom, Jod flockige Niederschläge, welche Halogenverbindungen des Albumins repräsentiren. Dieselben sind in Wasser sehr wenig, dagegen in Sodalösung leicht löslich und werden aus der letzteren durch Essigsäure gefällt. Bei der Analyse verschiedener Präparate wurden gefunden: 1,93 bis 3,67 Proc. Chlor, 3,84 bis 3,85 Proc. Brom, 6,11 bis 6,29 Proc. Jod. Diese Verbindungen, welche Additionsproducte zu sein scheinen, zeigen die Xanthoproteïn- und die Biuretreaction, dagegen nicht die Millon'sche Reaction. Alkohol entzieht diesen Präparaten in geringer Menge Verbindungen von höherem Halogengehalte. *Ld.*

F. Blum u. W. Vaubel. Ueber Halogeneiweifsderivate [2]). — Zunächst wird man daran erinnert, dafs Blum [3]) schon früher die Bildung von Substitutionsproducten bei der Einwirkung der Halogene auf Eiweifskörper beobachtet hat. Setzt man Jodlösung einer Eiweifslösung unter Erwärmen bis zur Sättigung zu, so tritt eine bestimmte Jodmenge in das Eiweifsmolekül substituirend ein; ebenso verhalten sich Brom und Chlor. Weder Neutralisation noch Kochen mit verdünnten Säuren oder Alkalien vermag der Verbindung das Halogen zu entziehen. Durch anhaltendes

[1]) Ber. 30, 1860—1862. — [2]) J. pr. Chem. 56, 393—396. — [3]) Münch. med. Wochenschr. 1896.

Kochen der halogenirten Eiweifsstoffe mit Lauge wird allmählich der gesammte Schwefel entzogen, die schwefelfreien Derivate lassen sich mit Alkohol in zwei Bestandtheile trennen, die Säurecharakter haben. Das entschwefelte Chlorcaseïn enthielt 2,4 bis 2,6 Proc. Chlor, das entsprechende Brompräparat 4,8 bis 5 Proc. Brom, das Jodderivat bis 9,7 Proc. Jod. Der Halogengehalt anderer Eiweifskörper lag diesem nahe. Serumalbumin, Myosin, Witte's Pepton, Somatose, Albumosen, Gelatine liefern solche Halogensubstitutionsderivate. Durch Einwirkung verdünnter Säuren in der Wärme wird den Halogeneiweifskörpern der Schwefel nur langsam entzogen. Unter der Annahme, dafs in den Chlorcaseïn- oder Chloralbuminderivaten ein Chloratom enthalten ist, würde sich für die Halogeneiweifssäure eine Molekulargröfse von annähernd 1400 ergeben. *Ld.*

O. Loew. Eine Bemerkung über Bromalbumin [1]). — Loew erinnert daran, dafs er Bromalbumin schon im Jahre 1885 dargestellt hat. Bromalbumin enthält 16,16 Proc. festgebundenes Brom, nach dem Lösen in NH_3 und Fällen enthält es noch 13,10 Proc. Br. Es giebt beim Kochen mit Alkali kein Schwefelkalium ab, beim Spalten mit Mineralsäuren kein Tyrosin und beim Kochen mit Millon's Reagens keine Rothfärbung. Dies ist das ähnliche Verhalten, welches Eiweifs nach schwacher Oxydation zeigt. Die Oxydation soll deshalb im ersten Stadium dieselben Gruppen angreifen, die durch Brom afficirt werden. *Wr.*

A. Liebrecht. Ueber Jodderivate von Eiweifskörpern [Caseïn] [2]). — Ein Gemenge von Caseïn und Jod, auf dem Wasserbade erwärmt, dann mit Aether vom freien Jod befreit, liefert das *Perjodcaseïn*, ein gelbes Pulver, das ungefähr 17,8 Proc. Jod, zumeist locker gebunden, enthält; durch Behandeln dieses Perjodcaseïns mit unterschwefligsaurem Natrium erhält man das *Jodcaseïn* als weifses Pulver, welches das Jod fest gebunden enthält. Durch Erhitzen des Perjodcaseïns mit verdünnter Schwefelsäure entsteht ein dem *Jodothyrin* ähnlicher Körper, der ungefähr 8,7 Proc. Jod enthält, für denselben wird der Name Caseojodin vorgeschlagen. *Ld.*

F. Röhmann u. A. Liebrecht. Verfahren zur Darstellung von jod- und bromhaltigen Eiweifskörpern mit fest gebundenem Halogen. D. R.-P. Nr. 92 993 [3]). — Die jodhaltigen Eiweifskörper des Patentes Nr. 79 926 und die bromhaltigen Eiweifskörper, gewonnen aus Eiweifskörpern und Brom bei Gegenwart von Alkohol,

---

[1]) Chemikerzeit. 21, 264. — [2]) Ber. 30, 1824—1826. — [3]) Patentbl. 18, 479.

enthalten das Halogen zum gröfsten Theil locker gebunden; behandelt man solche Halogeneiweifskörper mit Säuren in der Wärme, so entstehen neue halogenhaltige Producte, welche von schwachen Basen, schwefligsauren und unterschwefligsauren Salzen nicht mehr angegriffen werden, sie werden *Halogenalbumosen* genannt. *Ld.*

Franz Hoffmeister. Untersuchungen über die Proteïnstoffe. I. Ueber jodirtes Eieralbumin[1]). — Durch Einwirkung von Jodjodkaliumlösungen oder von einem Gemenge von Jodkalium, jodsaurem Kalium und der nöthigen Säuremenge auf eine wässerige Lösung des krystallisirten Eieralbumins wurde ein brauner Niederschlag erhalten, der durch wiederholtes Auflösen in Ammoniak und Fällen mit Essigsäure ein hellbraunes Pulver lieferte. Dieses *Jodalbumin* zeigt die Xanthoproteïn- und die Biuretreaction, sowie die Zuckerreaction mit α-Naphtol und wird durch die Alkaloidreagentien, sowie durch Ferrocyankalium gefällt. Nach den Elementaranalysen enthielt das Präparat im Mittel: C = 47,83, H = 6,59, J = 8,93, N = 14,25, S = 1,26, O = 20,96, Asche = 0,18 Proc. Der Jodgehalt des Jodalbumins entspricht dem Eintritt von J_2 auf S. 1 At. Jod dürfte an Stelle des Hydroxyls am Benzolkern eingetreten sein; damit dürfte auch das Nichteintreten der Reaction von Adamkiewicz zu erklären sein. Das Jodalbumin enthält keinen bleischwärzenden Schwefel, derselbe dürfte in sulfosäureähnliche Bindung übergeführt worden sein. Nimmt man an, dafs in das Molekül des krystallisirten Albumins J_4, O_3 und $6 H_2O$ eintreten, dagegen H_4 und $2 C_6H_{12}O_6$ austreten, so ergiebt sich für das Jodalbumin die Formel $C_{227}H_{270}J_4N_{58}S_2O_{75}$. Die bei der Analyse gefundenen Werthe stimmen mit den aus dieser Formel berechneten befriedigend überein. Wird Jodalbumin mit Pepsin und Salzsäure verdaut, so geht erst nach stundenlanger Verdauung etwas direct nachweisbares Jod in Lösung, nach zwei Tagen ist in der Flüssigkeit neben viel Pepton reichlich durch salpetrige Säure nachweisbares Jod enthalten. Einbringen von erheblichen Mengen von Jodalbumin in den Magen von Kaninchen führt in einigen Stunden zur Ausscheidung von Alkalijodid im Harn, die ein oder zwei Tage anhält. Intoxicationserscheinungen treten nicht auf. Auf intravenöse Injection schwach alkalischer Jodalbuminlösungen tritt, wenn die injicirte Menge gering war, nur Alkalijodid auf, nach relativ gröfseren Mengen wird auch unverändertes Jodalbumin ausgeschieden. Das

---

[1]) Zeitschr. physiol. Chem. 24, 159—172.

Jodalbumin scheint ungiftig zu sein, ob ihm bei längerer Darreichung beachtenswerthe Wirkungen zukommen, muſs noch untersucht werden. Bei tiefgreifender Spaltung mit Säuren liefert das Jodalbumin eine jodreiche Substanz, die an Baumann's *Jodothyrin* erinnert. *Ld.*

E. Lépinois. Action de l'iode sur les matières albuminoïdes[1]). — Man fügt zu Milch Jod im Ueberschuſs und zwar so viel, daſs sich nach 24 Stunden letzteres noch durch Chloroform nachweisen läſst. Nach Ablauf dieser Zeit wird die jodirte Milch mit dem gleichen Volumen Wasser und etwas Essigsäure versetzt; dabei erhält man ein gelbbraunes Gerinnsel, welches mit Wasser durch Decantation gereinigt wird. Sodann wird dasselbe in Wasser suspendirt und durch Zusatz von Soda gelöst, die Lösung filtrirt und in dem Filtrat das Caseïn von Neuem mit Essigsäure gefällt. Zur Reindarstellung wurde das Präparat noch fünf- bis sechsmal wieder in Soda gelöst und mit Essigsäure ausgefällt, und schlieſslich mit Wasser, Alkohol und Aether gewaschen. Das so erhaltene jodirte Caseïn oder Jodocaseïn hinterläſst bei der Veraschung keine Asche; es hat eine constante Zusammensetzung von 21,60 Proc. Jod und 14,15 Proc. Stickstoff. Es bildet ein amorphes, schwach gelbes, geschmackloses Pulver; es ist sehr leicht löslich in Essigsäure, in Kali, Natron und Ammoniak bezw. deren Carbonaten, dagegen unlöslich in Wasser, Alkohol, Aether und Chloroform. Das Jod ist in dem Präparat fest gebunden. Das Jodocaseïn wird sich für therapeutische Zwecke gut eignen. *Hf.*

A. Eichengrün. Protargol[2]). — Es ist gelungen, Silberverbindungen zu erhalten, die das Silber in fester Verbindung mit einem Proteïnmolekül enthalten, sie werden weder durch Alkalien, noch durch Säuren gespalten; Repräsentant dieser Verbindungen ist das therapeutisch verwendete *Protargol.* *Ld.*

O. Loew. Eine Bemerkung über das Protargol[3]). — Die von Eichengrün unter dem Namen *Protargol* beschriebene silberhaltige Eiweiſsverbindung ist nicht die erste derartige Verbindung. Loew hat schon 1883 solche Verbindungen durch längeres Erwärmen mit ammoniakalischer Silberlösung dargestellt; es wurden Präparate mit 32 bis 82 Proc. Silber erhalten. *Ld.*

A. Eichengrün. Ueber das Protargol[4]). — Eichengrün zeigt, daſs sein Protargol im Verhalten von den Loew'schen

[1]) J. Pharm. Chim. 5, 561—566. — [2]) Chemikerzeit. 21, Ref. 255—256. — [3]) Daselbst, S. 876. — [4]) Daselbst, S. 940.

Silber-Eiweifsverbindungen total verschieden ist und dafs deshalb dessen Prioritätsansprüche unbegründet sind. *Ld.*

A. Bach. Action de l'aldéhyde formique sur l'albumine [1]). — Um den Mechanismus der Zersetzung der Kohlensäure und der Assimilation des Kohlenstoffs zu erklären, werden Versuche über die Bildung von Verbindungen aus Eiweifs und Formaldehyd unternommen, denn Bach [2]) hatte schon früher die Ansicht ausgesprochen, dafs in dem Mafse, als Formaldehyd entsteht, eine Verbindung desselben mit Eiweifs gebildet wird. Zunächst wurde beobachtet, dafs eine mit Formaldehydlösung versetzte Albuminlösung nach längerem Erwärmen auf 50° die Eigenschaft, beim Kochen zu coaguliren, verliert und dafs eine mit Formaldehyd erwärmte Albuminlösung eine weitaus gröfsere Menge von Alkohol zur Fällung braucht, als reine Albuminlösung. Zur Reindarstellung der Verbindung von Albumin mit Formaldehyd wurde die Albuminlösung mit Formaldehydlösung versetzt, mit Alkohol ausgefällt und der Niederschlag mit Alkohol gewaschen; die so erhaltene Substanz löst sich in Wasser zu einer farblosen, schwach opalisirenden, süfs schmeckenden Flüssigkeit, welche beim Verdampfen im Vacuum gelbe, durchsichtige Lamellen hinterläfst. *Ld.*

M. Shimada. Ueber eine Verbindung von Eiweifs mit Phenol [3]). — Eieralbumin wird durch mehrstündiges Erhitzen auf dem Wasserbade mit der zehnfachen Menge Phenol gelöst, und aus dieser Lösung mit Alkohol niedergeschlagen. Nach den Ergebnissen der Elementaranalyse sind in dem Eiweifsmolekül drei Wasserstoffatome durch drei Phenylgruppen ersetzt. Dieses Triphenylalbumin ist in verdünnter Kalilauge löslich und aus solcher Lösung mit Essigsäure fällbar. *Wr.*

G. L. Teller. Concerning properties belonging to the alcoolsoluble proteid of wheat and of certain other cereal grains [4]). — Auf Grund der Angaben von Osborne und Voorhees versuchte Verfasser den Kleber des Weizenmehls von den nicht aus Kleber bestehenden stickstoffhaltigen Stoffen durch Extraction mit verdünnten Salzlösungen zu trennen. Dabei ergab es sich, dafs bei Fällung der Kochsalzlösung mit so viel Alkohol, dafs die Lösung 75 Proc. Alkohol enthielt, als auch beim Versetzen des alkoholischen Extractes des Mehls mit Kochsalz immer ein Eiweifskörper gelöst blieb, der sowohl in 75proc. Alkohol, als auch in verdünnter Kochsalzlösung löslich ist. Dieser Körper giebt alle Reactionen

[1]) Monit. scientif. [4] 11, 157—159. — [2]) Daselbst [4] 7, 669. — [3]) Chem. Centr. 68, I, 929. — [4]) Amer. Chem. J. 19, 59—69.

der Proteosen, coagulirt nicht in der Hitze, giebt mit Salpetersäure einen in der Wärme verschwindenden Niederschlag, reagirt ähnlich mit Ferrocyankalium und Essigsäure etc. Auch aus Gluten liefs sich ein Proteïd mit gleichen Eigenschaften gewinnen. Von 20 Proben Weizenmehl verschiedenen Ursprunges wurde eine Lösung der in 1 proc. Kochsalzlösung löslichen Stoffe hergestellt, und darin einmal der Gesammtstickstoff, dann der Edestin- und Leukosinstickstoff, ferner der Amidstickstoff und schliefslich durch Differenz vom Gesammtstickstoff der Gliadinstickstoff ermittelt. Dieser letztere betrug in 16 von 20 Proben 0,28 Proc. des Gesammtmehls, und analoge Ergebnisse wurden auch bei der Extraction des Mehls mit 10 proc. statt mit 1 proc. Kochsalzlösung erhalten. Auch im Hafer, Roggen und der Gerste sind alkohollösliche Proteïde enthalten, welche auch in Wasser und in Salzlösungen löslich sind und die für Proteosen charakteristischen Reactionen geben. *Rh.*

Thomas B. Osborne and George F. Campbell. — Effect of minute quantities of acid on the solubility of globulin in salt solutions[1]. — Durch entsprechende Versuche wurde ermittelt, dafs sehr geringe Säuremengen (Essigsäure), die mit Lackmuspapier nicht nachzuweisen sind, beträchtliche Aenderungen in den Löslichkeitsverhältnissen der Globuline in Salzlösungen bewirken. *Ld.*

C. D. Cramer. Ueber das sogenannte Thrombosin Lilienfeld's[2]. — Cramer ist nach einer Reihe sorgfältiger und eingehender Untersuchungen zu dem Schlusse gekommen, dafs Lilienfeld's „Thrombosin" nichts anderes als *Fibrinogen* ist. Die von Lilienfeld aus den „Thrombosinlösungen" mit den Kalksalzen erhaltenen Fällungen, welche er für Fibrin gehalten hat, stellen nichts anderes als Fibrinogenkalkverbindung dar. *Wr.*

Otto Folin. Zur Kenntnifs des sogenannten thierischen Gummis[3]. — Zur Prüfung der Angaben von Landwehr[4] über das *thierische Gummi* wurden Speicheldrüsen oder neutrale Lösungen von Mucin im Autoclaven mehrere Stunden lang auf 110 bis 150° erhitzt; man findet dann in der Lösung ein verändertes Mucin, die *Mucinalbumose*; dieselbe wird von Eisenchlorid unter den von Landwehr angegebenen Bedingungen gefällt; die Eisenverbindung löst sich nicht in siedendem Wasser, wird aber nach Zersetzung mit Säure von Alkohol gefällt. Die

[1]) Amer. Chem. Soc. J. 19, 482—487. — [2]) Zeitschr. physiol. Chem. 23, 74—86. — [3]) Daselbst, S. 346—362. — [4]) JB. f. 1887, S. 2325.

Eisenmethode von Landwehr ist also bei Gegenwart von Mucinalbumose unbrauchbar. Es ist daher unverständlich, wie es Landwehr gelingen konnte, unter den von ihm angegebenen Versuchsbedingungen aus dem Submaxillarismucin ein stickstofffreies Kohlehydrat zu gewinnen. *Ld.*

Carl Th. Mörner. Die organische Grundsubstanz der Fischschuppen vom chemischen Gesichtspunkte aus betrachtet[1]). — Durch die Untersuchung der *Schuppen* von 12 verschiedenen *Fischarten* wurde constatirt, dafs die organische Grundsubstanz der *Fischschuppen* eine mechanische Mischung von wenigstens zwei verschiedenen Proteïnstoffen ist, nämlich von *Collagen* und einem viel widerstandsfähigeren Proteïnstoff, dem *Ichtylepidin*. Dieses wird erhalten, indem man die Schuppen nach einander mit 0,5proc. Salzsäure, 0,5proc. Kalilauge, 0,01proc. Essigsäure auszieht. Das Ichtylepidin ist unlöslich in Wasser, in verdünnten alkalischen Laugen und Säuren, in concentrirten Laugen und Säuren löst es sich; Pepsinsalzsäure, sowie alkalisches Pankreasinfus lösen es. Es giebt die Millon'sche und die Xanthoproteïnreaction, ebenso die Biuretreaction und giebt beim Kochen mit alkalischer Bleilösung Schwefelblei. Bei der Analyse wurden im Mittel 15,98 Proc. Stickstoff und 1,09 Proc. Schwefel gefunden. Seinem chemischen Verhalten nach steht das Ichtylepidin dem Elastin am nächsten. Das aus den Schuppen gewonnene *Glutin* ist besonders rein. Das organische Gerüst der Fischschuppen dürfte etwa aus vier Fünfteln Collagen und einem Fünftel Ichtylepidin bestehen. *Ld.*

Carl Storch. Beiträge zur Kenntnifs der Eiweifskörper der Kuhmilch[2]). — Nach der Beschreibung seiner zahlreichen Versuche kommt Storch zu folgenden Schlufsfolgerungen: Es wurde die Angabe von Hammarsten bestätigt, dafs in der Milch nur ein Caseïn sich befindet. Durch Sättigen mit Natriumsulfat, Magnesiumsulfat und Chlornatrium wird, wenn jedes Salz für sich angewendet wird, das Caseïn nicht im unveränderten Zustande ausgesalzen, sondern in zwei phosphorhaltige Proteïnkörper gespalten, daher jene Autoren, welche durch Anwendung eines einzigen der genannten Salze das Caseïn aus der Milch zu isoliren suchten, das Spaltungsproduct desselben in den Händen haben sollten. Durch Essigsäure wird das Caseïn unverändert aus der Milch ausgefällt. Durch gleichzeitige Sättigung der Milch

---

[1]) Zeitschr. physiol. Chem. 24, 125—137. — [2]) Monatsh. Chem. 18, 244—281.

mit zweien der oben genannten Salze bringt man zur Ausscheidung das unveränderte Caseïn. *Wr.*

C. Storch. Die Spaltung des Caseïnogens der Kuhmilch durch Aussalzung [1]. — Aus dem nach Latschenberger durch Zusatz von 3 Vol.-Thln. concentrirter Natriumsulfatlösung und etwas Hühnereiweiſs, Coaguliren und Filtriren erhaltenen Coagulationsfiltrate der Milch wird nach Neutralisation durch Natriumsulfat, Magnesiumsulfat oder Chlornatrium im Ueberschuſs eine Eiweiſssubstanz *a* gefällt. Aus dem Filtrat derselben wird durch viel Essigsäure oder durch Sättigen mit Magnesiumsulfat eine Substanz *b* erhalten, und zwar finden sich in 100 ccm Milch etwa 2,5 g von *a* und 0,35 g von *b*. Substanz *a* ist in Wasser löslich, kalk- und phosphorhaltig und gerinnt durch Lab. Substanz *b* ist kalkfrei, phosphorhaltig, löst sich in 1 proc. Natronlauge und gerinnt auch nach Zusatz von Chlorcalcium nicht durch Lab. Wahrscheinlich sind die Substanzen *a* und *b* in der Milch zum Caseïnogen verbunden. *Rh.*

Farbwerke vorm. Meister, Lucius und Brüning in Höchst a. M. Darstellung einer Caseïnquecksilberverbindung aus Quecksilberchlorid und Caseïnalkali. D. R.-P. Nr. 94285 vom 5. Nov. 1896 [2]. — Durch Einwirkung von Quecksilberchlorid auf neutrales Caseïnalkali erhält man eine in Alkalien lösliche *Caseïnquecksilberverbindung*; aus der alkalischen Lösung wird durch Schwefelwasserstoff oder Schwefelammonium kein Quecksilbersulfid gefällt. Die Verbindung soll als Medicament Verwendung finden. *Ld.*

Theodor Panzer. Beitrag zur Kenntniſs der Spaltung des Caseïns durch Salzsäure [3]. — Rudolf Cohn [4] hatte bei der *Spaltung* des *Caseïns* nur ganz geringe Mengen von *Glutaminsäure* erhalten, während nach früheren Untersuchungen die Glutaminsäure als eines der wesentlichsten Spaltungsproducte gegolten hat. Panzer hat Caseïn nach der von Cohn angegebenen Modification mit rauchender Salzsäure gespalten und dabei aus 750 g trockenem Caseïn 230 g salzsaure Glutaminsäure erhalten. Es ist demnach kaum zu bezweifeln, daſs die Spaltung des Caseïns bei kurzdauerndem Kochen mit rauchender Salzsäure und bei länger dauerndem Kochen mit verdünnter Salzsäure gleich verläuft und somit ist ein Irrthum richtig gestellt worden. *Ld.*

---

[1] Centr. f. Physiol. 11, 221—222; Ref.: Chem. Centr. 68, II, 366. — [2] Patentbl. 18, 751. — [3] Zeitschr. physiol. Chem. 24, 138—141. — [4] Daselbst 22, 153.

L. Lewin. Die spectroskopische Blutuntersuchung [1]). — Verfasser giebt zunächst allgemeine Anweisungen für die Ausführung der in der Praxis vorkommenden spectroskopischen Blutuntersuchungen und bespricht dann die einzelnen Blutspectra, ihr Auftreten bei bestimmten Vergiftungen etc. Auf einer der Abhandlung beigefügten Tafel sind die vom Verfasser selbst nach der Natur gezeichneten Blutspectra von Oxyhämoglobin, Hämoglobin, Kohlenoxydhämoglobin, Sulfhämoglobin, Methämoglobin, Hämatin, Hämochromogen und Hämatoporphyrin abgebildet. (Vgl. auch Verfassers *Lehrbuch der Toxikologie*, *Wien 1897*.) — Als Reductionsmittel für Blut ist am zweckmäfsigsten gelb gewordenes, altes Schwefelammonium, statt dessen kann auch Zinnoxydulsalz mit Weinsäure und Ammoniak verwendet werden. — Nachweis von Kohlenoxyd im Blut beweist völlig sicher, dafs das betreffende Individuum *lebend* das Gas aufgenommen hat. — Den vielleicht empfindlichsten Nachweis von Blut bietet das Hämatoporphyrin. *Rh.*

A. Wróblewski. Anwendung des Glan'schen Spectrophotometers auf die Thierchemie. Quantitative Bestimmung des Oxyhämoglobins im Blute [2]). — Mittelst des Glan'schen Spectrophotometers hat Verfasser für Hunde-, Katzen- und Menschenblut das Absorptionsverhältnifs (Concentration der Lösung durch Extinctionscoëfficient) zu 0,00150 bestimmt. Nur bei Concentrationen des Oxyhämoglobins von 0,06 bis 0,2 Proc. ist das Absorptionsverhältnifs constant, bei zunehmender Verdünnung wird es erst etwas kleiner und steigt dann wesentlich. Die beobachtete Region des Spectrums ist $\lambda = 554$ bis $\lambda = 545$. Bei der Verdünnung fällt das Absorptionsverhältnifs in der Region für Hämoglobin $\lambda = 562,5$ bis $\lambda = 554$, während es in der Region des Oxyhämoglobins steigt. Verfasser schliefst daraus, dafs mit zunehmender Verdünnung eine Dissociation des Oxyhämoglobins unter Bildung von Hämoglobin eintritt. — Durch spectrophotometrische Hämoglobinbestimmungen wurde die Zunahme des Oxyhämoglobins im Blut durch die nächtliche Ruhe festgestellt. Der Hämoglobingehalt einer trächtigen Hündin sank allmählich bis zum Werfen in drei Wochen von 12,88 Proc. auf 6,21 Proc. Das Blut der neugeworfenen Jungen enthielt 14,22 Proc. Hämoglobin, also wesentlich mehr, als das der Mutter. *Rh.*

A. Wróblewski. Anwendung des Glan'schen Spectrophoto-

[1]) Arch. Pharm. **235**, 245—255. — [2]) Anzeiger d. Akademie d. Wissenschaften Krakau **96**, 386—389; Ref.: Chem. Centr. **68**, II, 532.

meters auf die Thierchemie. Quantitative Bestimmung der Rhodansalze im Speichel[1]). — Nach Krüfs ist die Bestimmung der Rhodansalze mittelst des Spectrophotometers unausführbar, da bei der Einwirkung von Eisenchlorid auf Rhodansalze Doppelsalze sich bilden sollen. Um das zu vermeiden, löst Verf. Eisenoxydhydrat in Rhodanwasserstoffsäure. Das Absorptionsverhältnifs war jedoch nicht constant, wahrscheinlich in Folge von Dissociation. Diese wird vermieden durch Zusatz eines Ueberschusses der Rhodanwasserstoffsäure oder eines Eisensalzes. Für die spectrophotometrische Bestimmung des Rhodans im Speichel verwendet Verf. eine 1 proc. Lösung von Eisenchlorid in 1,4 proc. Salzsäure. A wurde zu 0,00001022 gefunden. *Rh.*

Adolf Jolles. Zur quantitativen Bestimmung des Bluteisens[2]). — Adolf Jolles hat eine Methode ausgearbeitet, nach welcher es möglich ist, *das Eisen* in minimalen Mengen *Blutes quantitativ zu bestimmen*. Aus den erhaltenen Eisenquantitäten wird auch der Hämoglobingehalt des Blutes ausgerechnet. Das Blut wird mit Zusatz von concentrirter Salpetersäure verascht. Das geglühte Eisenoxyd bringt man durch Schmelzen mit saurem Kaliumsulfat in Lösung und behandelt nach dem Erkalten mit heifsem Wasser. Die Quantität von Eisen wird durch Titriren mit Kaliumpermanganat bestimmt. Anstatt der Titration giebt Jolles eine andere Bestimmungsmethode an, die in der Fällung der salzsauren Lösung mittelst Nitroso-β-naphtol besteht. Das *Nitroso-β-naphtoleisen* wird geglüht und das erhaltene Eisenoxyd gewogen. *Wr.*

G. Mazzaron. Erkennung von Blutflecken in verschiedenen Geweben[3]). — Das zerkleinerte Gewebe wird einige Stunden lang mit einigen Tropfen Eisessig oder concentrirtem Ammoniak behandelt, dann entnimmt man mittelst einer Capillare etwas Flüssigkeit und läfst dieselbe auf einem auf dem Wasserbade erhitzten Objectträger tropfenweise verdunsten. Zum trockenen Rückstande bringt man wenig Chlornatrium in Essigsäure, mischt durch, nimmt vom Wasserbade, sobald das auf das Objectglas Aufgetragene noch flüssig und charakterisirt die Hämatinkrystalle durch Krystallform und Farbe. Leinengewebe giebt Blut leicht an Essigsäure ab, man erhält dann gut ausgebildete Krystalle, während gefärbte Wolle, die Blutflecke enthält, nur sehr kleine,

---

[1]) Anzeiger der Akademie der Wissenschaften Krakau **96**, 389—390; Ref.: Chem. Centr. **68**, II, 532. — [2]) Pflüger's Arch. **65**, 579—589. — [3]) Boll. chim. farm. **36**, 97—98; Ref.: Chem. Centr. **68**, I, 564.

wenig schöne Krystalle liefert. Sehr gut sind die Krystalle, wenn Blut auf Seidengewebe war, auch bei Hanf und gefärbter Wolle, wenn man zum Lösen Ammoniak verwendet, besonders schön sind sie, wenn das Blut reinem Hanf entzogen wird. Hanf nimmt mehr Blut auf als Baumwolle. Ammoniak ist in allen Fällen dem Eisessig vorzuziehen. *Tr.*

W. Preyer. Ueber die Synthese der Hämoglobine [1]). — Preyer erinnert daran, dafs er schon im Jahre 1871 [2]) die *Synthese des Hämoglobins* durchgeführt habe. *Ld.*

P. Regnard et Th. Schloesing fils. L'argon et l'azote dans le sang [3]). — Im Blute wurden bis jetzt folgende Gase in gelöstem Zustande gefunden: Sauerstoff, Kohlendioxyd, Stickstoff und vielleicht sehr kleine Spuren von freiem Wasserstoff. Regnard und Schloesing haben Versuche angestellt, um zu erfahren, ob auch Argon sich in circulirendem Blute befindet. Das Pferdeblut wurde gewonnen, ohne in Berührung mit der Luft zu gerathen. Gase wurden ans 10 kg von diesem Blute durch Evacuiren erhalten. Wasserdämpfe, Kohlendioxyd und Sauerstoff wurden aus dem Gasgemische entfernt. In dem restirenden Gase wurden die Mengen von Stickstoff und Argon bestimmt. Es hat sich erwiesen, dafs im Blute beinahe die doppelte Menge von Stickstoff und Argon circulirt, wie sie vom Blute direct bei der Berührung absorbirt werden kann. Bei 38° absorbirt 1 Liter Blut 25,3 ccm Argon und 11,7 ccm Stickstoff, indem 1 Liter Wasser bei denselben Bedingungen 25,7 ccm Argon und 11,3 ccm Stickstoff absorbirt. Es ist demnach die Absorptionsfähigkeit des Blutes für diese Gase gleich derjenigen des Wassers. Man hat früher eine Hypothese in Bezug auf Stickstoff gestellt, nach welcher gewisse Bestandtheile des Blutes mit dem Stickstoff lockere Verbindungen bilden, jetzt müfste man für Argon eine ähnliche Hypothese aufbauen, was aber für diesen indifferenten Stoff kaum möglich ist. *Wr.*

J. Zaleski. Ueber das Nichtvorkommen des Argons im Blutfarbstoffe [4]). — Regnard und Schloesing jun. [3]) haben im Liter Blut 0,4 ccm Argon gefunden. Die Ursache davon konnte darin liegen, dafs das Argon eine lockere Verbindung mit dem Hämoglobin giebt. Die sorgfältigen Versuche mit dem von Zaleski vervollkommneten Apparate von Schloesing jun. haben ergeben, dafs im Blutfarbstoffe kein Argon enthalten ist. Aus 7 g Hämin-

---

[1]) Ber. 30, 190—191. — [2]) Centr. medic. Wiss. 1871, S. 145. — [3]) Compt. rend. 124, 302—304. — [4]) Ber. 30, 965—969.

krystallen und aus 10 g krystallisirtem Hämoglobin wurde 1,5 Liter Stickstoffgas erhalten, welches argonfrei war. *Wr.*

Jaan Jutt. Chemische Studien über die Verbindungen des Blutfarbstoffes mit den Schwermetallen[1]. — Jutt hat die Einwirkung von Metallsalzen auf die Bestandtheile des Blutes, auf Stroma, Serum und Oxyhämoglobin geprüft. Mit dem Blutfarbstoffe gaben die meisten Metallsalze Niederschläge; die Ausnahme bildeten Manganoxydulsulfat, Eisenoxydulsulfat, Kaliumchromat, Natriumwolframat und Thalliumcarbonat. Um Hämoglobin zu bestimmen, verfährt man folgendermafsen: Die Mischung aus 10 ccm frischen Blutes, 2 ccm einer 30 proc. Chlornatriumlösung und zwei Tropfen einer 20 proc. Ammoniaklösung wird mit 99 Thln. Wasser verdünnt, filtrirt und mit einer 0,1 proc. Lösung eines Zink-, Kupfer-, Cadmium- oder Uransalzes titrirt. Die Endreaction wird dadurch erkannt, dafs die über dem Niederschlage stehende Flüssigkeit entfärbt wird. 100 Thle. Oxyhämoglobin werden mit 2,33 Thln. Zink und 2,25 Thln. Kupfer gefällt. *Wr.*

C. Strzyzowski. Zur Bildung der Hämatinkrystalle[2]. — Die vom Verfasser erhaltenen Krystalle des HJ-Hämatins erscheinen unter dem Mikroskope, bei durchfallendem Lichte, schwarzbraun, das HCl-Hämatin ist gelb bis rothbraun, während das HBr-Hämatin nufsbraun erscheint. *Wr.*

William Küster. Ueber Oxydationsproducte des Hämatoporphyrins und die Zusammensetzung des nach verschiedenen Methoden dargestellten Hämins[3]. — Nach Nencki spaltet sich das Hämatin mit Bromwasserstoff nach folgender Gleichung: $C_{32}H_{32}N_4FeO_4 + 2H_2O + 2HBr = 2C_{16}H_{18}N_2O_3 + FeBr_2 + H_2$. Wenn diese Gleichung richtig ist, so müssen bei der Oxydation mittelst dichromsaurem Natrium in essigsaurer Lösung aus Hämatoporphyrin und aus Hämatin die gleichen Producte, namentlich die zweibasische und die dreibasische Hämatinsäure, entstehen. Der Versuch bestätigt diese Voraussetzung. Bei Cloetta[4] ist durch Einwirkung von concentrirter Schwefelsäure das Hämin im Moment der Entstehung angegriffen worden. Wenn man die Schwefelsäure im Verfahren von Cloetta durch Aetherschwefelsäure ersetzt, so erhält man das Hämin von der von Nencki angegebenen Zusammensetzung — $C_{32}H_{31}ClN_4FeO_3$. *Wr.*

Max Rosenfeld. Ein Beitrag zur Kenntnifs des salzsauren

[1] Pharm. Post 30, 185; Ref.: Chem. Centr. 68, I, 1031. — [2] Pharm. Post 30, 2; Ref.: Chemikerzeit. 21, 10. — [3] Ber. 30, 105—110. — [4] Arch. exper. Pathol. 36, 349.

Hämins[1]). — *Hämin* aus Pferdeblut und aus Rinderblut nach Cloetta dargestellt, zeigte die gleiche Zusammensetzung, das nach Nencki dargestellte Hämin hatte einen höheren Stickstoffgehalt und enthielt Phosphor; es wird vermuthet, dafs Nencki's Hämin mit Nucleïn aus den farblosen Blutkörperchen verunreinigt war. Hämin, welches auf 1 At. Eisen 3 At. Stickstoff enthält, wurde, wie folgt, erhalten: Mit Glaubersalzlösung gewaschener Blutkörperchenbrei wird mit dem doppelten Volumen von 96 proc. Alkohol versetzt, der Niederschlag abfiltrirt und getrocknet. Das trockene Pulver wird mit Alkohol zu einem dünnen Brei angemacht, mit wasserfreier Oxalsäure versetzt, bis Braunfärbung erfolgt. Dann wird filtrirt und zum Filtrate alkoholische Salzsäure zugesetzt, worauf sogleich die Häminkrystalle sich ausscheiden. Dieselben werden aus heifsem Alkohol unter Zusatz von alkoholischer Salzsäure umkrystallisirt. *Ld.*

Carlo Umberto Zanetti. Sull' ovimucoide e sopra un nuovo glicoproteide contenuto nel siero di sangue[2]). — Das *Ovomukoid* liefert bei der Spaltung mit Salzsäure Schwefelsäure und eine reducirende Substanz, welche Zanetti für *Glycosamin* hält; derselbe hat aus dem *Rinderblutserum* ein neues *Glycoproteïd* abgeschieden, welches sowohl in seiner Elementarzusammensetzung, als auch in seinem Verhalten bei der Spaltung durch Salzsäure dem Ovomukoid sehr ähnlich ist. *Ld.*

Richard Burian und Heinrich Schur. Ueber Nucleïnbildung im Säugethierorganismus[3]). — Burian und Schur haben sich mit der Lösung der Fragen beschäftigt, ob Xanthinbasen, Thyminsäure und Eiweifs im Körper zu echtem Nucleïn zusammentreten können und ob die für diese Synthese nöthigen Xanthinbasen und Thyminsäure im Organismus gebildet werden. Sie haben mit den säugenden Thieren Versuche angestellt. Vorher wurde aber die Milch auf den Gehalt an Xanthinbasen untersucht. Kuhmilch enthält keine Harnsäure, sie enthält aber Hypoxanthin und daneben Xanthin. Für 1 Liter Milch wurde in drei Fällen Xanthinkörper-Stickstoff gefunden: 1. 0,00412, 2. 0,0064 und 3. 0,0052. Es wurde von zwei bei der Geburt annähernd gleich schweren Exemplaren immer das eine sofort, das andere erst nach Beendigung der Stillungsperiode getödtet und zur Xanthinbasenbestimmung verwendet. Was die Methode anbetrifft, so hat es

[1]) Arch. exper. Pathol. **40**, 137—146; Chem. Centr. **68**, II, 1153. — [2]) Ann. chim. farm. **26**, 529—543. — [3]) Zeitschr. physiol. Chem. **23**, 55—73.

sich erwiesen, dafs das Krüger-Wulff'sche[1]) Verfahren im Organextracte mehr stickstoffhaltige Substanzen ergiebt, als das Kossel'sche[2]) Verfahren; nach dieser letzten Methode werden aber die Xanthinbasen nicht vollständig gefällt, so dafs die auf diesem Wege erhaltenen Werthe einer Correctur bedürfen. Bei den Versuchen an Kaninchen wurde ein starker Zuwachs von Xanthinbasen im Organismus constatirt, die Kaninchenmilch wurde aber nicht auf den Gehalt an Xanthinbasen geprüft. Die Hundemilch enthält nur unbestimmbare Spuren von den Xanthinbasen und es wurde doch ein grofser Zuwachs von diesen Basen bei den kleinen Versuchshunden gefunden. Daraus folgt, dafs im Organismus der säugenden Thiere die *Xanthinbasen aus anderweitigem Stickstoffmaterial gebildet werden.* Die parallele Vermehrung des Nucleïnphosphors beweist, dafs die bestimmten Basenmengen wirklich dem Nucleïnkerne gehörten. *Wr.*

J. W. Pickering. Sur de nouvelles substances colloidales, analogues aux albuminoides, dérivées d'une nucléo-albumine[3]). — Werden *Nucleoalbumine* mit Chlorcalcium in einer geschlossenen Röhre erhitzt, so bilden sich krystallisirte Substanzen von unbekannter Constitution. Werden diese durch vier Stunden mit Phosphorchlorid erhitzt, so erhält man colloidale Substanzen, welche in ihren chemischen und physiologischen Eigenschaften mit den von Grimaux[4]) synthetisch dargestellten Colloiden übereinstimmen. *Ld.*

Ivar Bang. Pentose aus Leukonucleïn[5]). — Aus der *Leukonucleïnsäure*, die aus Eiter dargestellt war, konnte eine *Pentose* abgespalten werden, es scheint, dafs die Zuckerabspaltung eine allgemeine Eigenschaft der Nucleïne bezw. der Nucleïnsäuren, wie sie die Zellkerne enthalten, ist. *Ld.*

St. Bondzynski und R. Gottlieb. Ueber einen bisher unbekannten normalen Harnbestandtheil, die Oxyproteïnsäure[6]). — Verfasser fanden im Harn mit Phosphor vergifteter Thiere reichliche Mengen des Barytsalzes einer stickstoff- und schwefelhaltigen Säure, die sie wegen ihrer nahen Beziehungen zu den Eiweifskörpern *Oxyproteïnsäure* nennen. Die Säure liefs sich auch im normalen Hundeharn und Menschenharn nachweisen. Zur Darstellung ihres Barytsalzes wurde der Harn concentrirt, der fast syrupöse Rückstand mit 10 ccm 20 proc. Schwefelsäure pro Liter

---

[1]) Zeitschr. physiol. Chem. **20**, 176. — [2]) JB. f. 1882, S. 1192. — [3]) Compt. rend. **125**, 963—965. — [4]) JB. f. 1884, S. 1412. — [5]) Russ. Zeitschr. Pharm. **36**, Ref. 321—322. — [6]) Centr. f. med. Wiss. **35**, 578—580; Ref.: Chem. Centr. **68**, II, 619—620.

Harn angesäuert und mit dem fünffachen Volumen Alkohol versetzt. Das Filtrat wurde mit Wasser verdünnt, mit überschüssigem Barythydrat versetzt, der Baryt mit Kohlensäure entfernt, der Alkohol verjagt, filtrirt und das Filtrat concentrirt. Wurde letzteres in das vier- bis fünffache Volumen Alkohol eingegossen, so fällt das Barytsalz als flockiger Niederschlag aus, der noch durch Auflösen in Wasser und Fällen mit Alkohol gereinigt wird. Schliefslich erhält man das Salz nach dem Trocknen im Exsiccator und nach der Behandlung mit Mercurinitrat oder -sulfat als ein weifses, sehr hygroskopisches Pulver, das in Wasser leicht löslich, in absolutem Alkohol unlöslich ist. Andere Salze der Oxyproteïnsäure liefsen sich nicht analysenrein gewinnen, ihre Zusammensetzung wurde aus dem Baryumsalz zu $C_{48}H_{82}N_{14}O_{31}S$ berechnet. Die freie Säure selbst liefs sich nicht isoliren; sie giebt nicht die Biuretreaction, wird durch Phosphorwolframsäure und Sublimat nicht gefällt, wohl aber durch Mercurinitrat und -sulfat. Mit Millon's Reagens färbt sie sich schwach chamois; sie liefert bei der Zersetzung mit Schwefelsäure kein Tyrosin, giebt nicht die Xanthoproteïnprobe und enthält ihren Schwefel nicht in leicht abspaltbarer Form. — Im normalen Hundeharn werden bei reichlicher Fleischfütterung ca. 2,5 Proc. des Gesammtstickstoffs — mittelst Mercurinitrat bestimmt — als Oxyproteïnsäure ausgeschieden, und die Menge der Säure, auf Barytsalz berechnet, beträgt ca. 10 g pro Liter Harn. Im menschlichen Harn macht der in Form von Oxyproteïnsäure auftretende Stickstoff ebenfalls 2 bis 3 Proc. des Gesammtstickstoffs aus, und in der 24 stündigen Harnmenge sind, auf Barytsalz berechnet, etwa 3 bis 4 g der Säure enthalten. Bei Phosphorvergiftung nimmt im Hundeharn die Menge der ausgeschiedenen Oxyproteïnsäure bedeutend zu. *Rh.*

G. Töpfer. Zur Kenntnifs des unter dem Namen „Oxyproteïnsäure“ beschriebenen Harnbestandtheils [1]). — Die von Bondzynski und Gottlieb [2]) als Oxyproteïnsäure beschriebene Substanz ist mit der vom Verfasser (Wien. klin. Wochenschr. 1892, Nr. 3) aufgefundenen identisch und läfst sich nach der Methode Mörner-Sjöqvist vom Harnstoff trennen. Zu ihrer Darstellung hat Verfasser seinerzeit entweder den Harn mit Phosphorwolframsäure gefällt und nach Entfernung der Phosphorwolframsäure mit Barythydrat und Einengen durch Alkohol die Barytverbindung gefällt oder den Harn mit Kupfersulfat und Lauge oder Baryt

[1]) Centr. f. med. Wiss. 35, 705; Ref.: Chem. Centr. 68, II, 956—957. — [2]) Vorstehendes Referat.

gefällt und das Barytsalz durch Alkohol ausgeschieden. Die vom Verfasser in braunen Drüsen erhaltene Säure wird nicht durch Gerbsäure und Jodquecksilberkalium, wohl aber durch alkoholisches Sublimat gefällt, und giebt alle von Bondzynski und Gottlieb angegebenen Reactionen. Jedoch hält Verfasser die von diesen Autoren im normalen Harn gefundenen Mengen für zu hoch und führt es darauf zurück, dafs die von ihnen erhaltenen Barytniederschläge noch durch Harnsäure, Xanthinkörper und Kreatinin verunreinigt waren. *Rh.*

A. Gottstein. Ueber eine Reaction des Glutols[1]). — Verfasser wendet sich gegen Classen[2]), welcher das Glutol nur für eine physikalisch veränderte Gelatine erklärt hat, der unbestimmbare Mengen Paraformaldehyd äufserlich anhaften. Merling'sches Glutol reagirte auch nach tagelangem Stehen nicht mit fuchsinschwefliger Säure, selbst bei Gegenwart von Säuren oder Alkalien. Dagegen trat nach Verdauung des Präparats durch Pepsinsalzsäure Röthung des Reagens ein, während weder Pepsin, noch durch Pepsin verdaute Gelatine die Röthung hervorrufen. — Die Schleich'sche Theorie, dafs Eiterzellen das Glutol unter Abspaltung von Formaldehyd auflösen, findet eine Bestätigung im folgenden Versuch: Läfst man Glutol mit solchen Zellen, die an sich fuchsinschweflige Säure nicht röthen, bei Gegenwart von Wasser in Berührung, so tritt nach dem Filtriren auf Zusatz des Reagens Reaction ein. — Verfasser weist darauf hin, dafs Schleich und er schon lange vor Classen die verschiedensten Formaldehydverbindungen, darunter auch Verbindungen des Formaldehyds mit Stärke (Amyloform), bereitet haben, dafs Glutol aber diese Körper an Wirksamkeit bei weitem übertreffe. In dem vor anderen Antiseptica durch nichts ausgezeichneten Amyloform wird der Formaldehyd bereits unter der Einwirkung der in fuchsinschwefliger Säure vorhandenen schwefligen Säure abgespalten. *Rh.*

P. Carles. Dosage de la gélatine[3]). — Nach dem Verfahren von Ferd. Jean wird die Gelatine mit Tannin im Ueberschufs gefällt und das überschüssige Tannin mit Jod zurücktitrirt. Diese Methode ist insofern unsicher, als das Fällungsvermögen des Tannins gegenüber den verschiedenen Gelatinesorten verschieden ist. *Hf.*

F. Jean. Bestimmung von Gelatine[4]). — 1 g Gelatine bezw. Leim wird nach dem Quellen heifs gelöst und auf 100 ccm bei

[1]) Therap. Monatsh. 11, 95—96; Ref.: Chem. Centr. 68, I, 715. — [2]) Therap. Monatsh. 11, 33—34. — [3]) Rev. intern. falsif. 10, 203. — [4]) Rev. intern. falsif. 10, 25—26; Ref.: Chem. Centr. 68, I, 441; vgl. auch Rev. chim. ind. 1896, S. 340; Ref.: Deutsche Chemikerzeit. 12, 4.

35° gebracht. 10 ccm der Lösung werden mit dem gleichen Volumen genau 1 proc. Tanninlösung, 5 g Kochsalz und 1 g Natriumbicarbonat unter Schütteln gefällt, in ein Gefäfs, das bei 45 und bei 60 ccm Marken trägt, abgesaugt, mit Kochsalzlösung von 23° Bé. gewaschen, bis das Filtrat die erste Marke erreicht, hierauf wird zu der Lösung, die unter allen Umständen überschüssiges Tannin enthält, $^4/_{10}$ proc. titrirte Jodlösung zugesetzt, bis durch Stärkepapier freies Jod angezeigt wird, auf 60 ccm aufgefüllt und noch etwas Jod bis zur Nachweisbarkeit derselben zugefügt. Die Jodlösung war vorher auf die Tanninlösung gestellt, so dafs 1 cm³ 0,01 g Tannin entspricht. 100 g Tannin = 88,5 g Gelatine. *Bl.*

Sigmund Fränkel. Ueber eine neue Methode der Darstellung der Deuteroalbumose [1]). — Verfasser ist zur Darstellung der Deuteroalbumose von Peptonpräparaten verschiedener Herkunft ausgegangen. Er benutzte das salzfreie Wittepepton, Albuminpepton, Fleischpepton-Finzelberg, sowie Pepsin- und Trypsinpeptone eigener Darstellung. Die Peptonlösungen wurden mit verdünntem Kupfersulfat versetzt. Es fällt hierbei ein zähklebriger Niederschlag von Protalbumose aus, während eine Trübung gleichzeitig eintritt, die nach mehreren Stunden sich absetzt. Aus dem Filtrate konnte das Kupfer als Schwefelkupfer nicht abgetrennt werden. Es wurde deshalb die protalbumosefreie Lösung mit Ferrocyanbaryum, letzteres in heifser Lösung angewandt, versetzt, bis sich in der angesäuerten und filtrirten Probe nur noch wenig Kupfer nachweisen läfst. Bevor noch alles Kupfer gefällt, säuert man mit Essigsäure an, erwärmt, bis die Fällung sich gut abfiltriren läfst, filtrirt dann und wäscht den Niederschlag gut aus. Im Filtrat beseitigt man dann durch tropfenweisen Zusatz von kalt bereiteter Ferrocyanbaryumlösung das Kupfer, entfernt mit essigsaurem Baryum die Schwefelsäure, giefst dann die vom Kupfersulfat befreite Lösung nach dem Einengen in starken Alkohol und wäscht nach dem Sammeln mit Aether nach. *Tr.*

Fr. Kutscher. Zur Kenntnifs der ersten Verdauungsproducte des Eiweifses [2]). — 100 g Witte's Pepton wurden mit 800 ccm einer 2 proc. Salzsäurelösung bei 100° digerirt. Das Reactionsgemisch wurde heifs mit Kochsalz übersättigt, filtrirt und neutralisirt. Das Filtrat wurde beim Sieden mit Ammonsulfat gesättigt. Die abgeschiedene Deuteroalbumose wurde abgehoben und durch Lösen und Fällen gereinigt. Diese Deuteroalbumose gab alle zugehörigen

[1]) Monatsh. Chem. 18, 433—436. — [2]) Zeitschr. physiol. Chem. 23, 115—120.

Reactionen, es entstand nur mit Ferrocyankalium und Essigsäure keine Trübung. Der Niederschlag mit Gerbsäure löste sich im Ueberschusse des Reagenses. Sie gab mit den Protaminen in der mit Ammoniak versetzten Lösung keine Trübung, indem Protalbumosen noch in der Verdünnung von 1 : 10000 mit diesem Reagense nachgewiesen werden können. Albumosen erzeugen in den Globulinlösungen Niederschläge, welche globulinähnliche Verbindungen der Albumosen mit den Globulinen darstellen. *Wr.*

N. Orloff. Zur Technik der Hydroproteolyse und Isolirung von Amidosäuren [1]). — Die Spaltungsproducte der Proteïnstoffe und namentlich die Amidosäuren sind sehr schwer aus den bei der Spaltung erhaltenen Gemischen oder aus den Pflanzensäften zu isoliren. N. Orloff schlägt vor, anstatt Salzsäure die Schwefelsäure als Spaltungsmittel anzuwenden, wodurch die Dauer der Spaltung auf eine halbe bis eine Stunde herabgesetzt wird. Er schlägt zur Trennung der Amidosäuren Alaune vor. Nickelsalze sollen bei der Isolirung einzelner Amidosäuren gute Dienste leisten. *Nickelsalz des Alanins* besitzt die Formel $(C_3H_7NO_2)_2Ni . 4 H_2O$, es krystallisirt leicht in schönen blauen Krystallen, ist in Wasser wenig löslich — 0,76 Proc. *Nickelsalz des Glycocolls*, $(CH_2 . NH_2 . COO)_2Ni . 2 H_2O$, in Wasser löslich — 3,35 Proc. *Leucin* giebt keine Salze mit Nickel, Asparagin dagegen giebt mit Nickeloxydul ein *leicht* lösliches Salz, welches im Exsiccator als amorphe Masse erscheint. — Wenn man ein Gemenge von Amidosäuren in Nickelsalze überführt, so wird beim Abdampfen zuerst das Alaninsalz, dann das Glycocollsalz auskrystallisiren. Das Asparaginsalz bleibt in der Mutterlauge. Am schönsten krystallisiren und sind weniger löslich Nickelsalze derjenigen Amidosäuren, deren Kupfersalze leicht löslich sind, und welche selbst nur schwer krystallisiren. *Wr.*

A. Brestowski. Ueber Milchsomatose [2]). — Den reinen Peptonen soll nach neueren Erfahrungen nur ein geringer Nährwerth zukommen und führt man die Nährkraft mancher Handelspeptone auf einen Gehalt an Albumosen zurück. Dieser Erkenntnifs verdankt die Somatose, ein fast reines Albumosenpräparat mit wenig Peptongehalt, ihre Entstehung. Man hat nun neuerdings, analog dieser Fleischsomatose, aus Milch ein Albumosenpräparat, die Milchsomatose, dargestellt. Dieselbe bildet ein gelbliches, fast geschmackloses, in warmem Wasser leicht lösliches, in Säuren,

---

[1]) Russ. Zeitschr. Pharm. 36, 285. — [2]) Zeitschr. österr. Apoth.-Ver. 35, 856—858.

Alkohol, Aether, Chloroform unlösliches Pulver. Dasselbe enthält, um die schwach abführende Wirkung der reinen Milchsomatose aufzuheben, 5 Proc. Tannin und zwar chemisch gebunden. Durch Säuren wird das Präparat nicht zersetzt und färbt sich mit Eisenchlorid blau. Von Schmidt wird es als leicht adstringirendes Nährpräparat für Personen mit geschwächten oder erkrankten Verdauungsorganen sowie für Typhuskranke empfohlen. *Tr.*

F. Framm. Untersuchungen über die specifische Drehung des β-Glutins [1]). — β-Glutin (hydratischer Leim), dargestellt durch Erhitzen von Leimlösungen unter Druck, Filtriren und Fällen mit Alkohol, wurde vom Verfasser auf sein Drehungsvermögen hin untersucht. Es zeigte sich, dafs die Drehung des β-Glutins vermindert wird durch Verdünnen der Lösung, durch Zusatz von Alkohol und durch Gegenwart verschiedener Salze, Säuren und Basen; und zwar setzen äquimolekulare Mengen von Salzsäure und verschiedenen Alkalichloriden das Drehungsvermögen ungefähr gleich stark herab; desgleichen Alkalinitrate; Bromkalium wirkt stärker als die äquivalente Menge Chlorkalium und schwächer als Jodkalium; die Säuren ordnen sich ihrer Wirksamkeit nach in folgender Reihe: Salzsäure (wirkt am stärksten), Schwefelsäure, Essigsäure, Phosphorsäure (wirkt am schwächsten); die Basen: Ammoniak (schwächste Wirkung), Natronlauge, Kalilauge (stärkste Wirkung). Die Herabsetzung der Drehung durch Salze, Säuren und Basen ist keine bleibende und verschwindet, wenn die Salze entfernt werden, respective, wenn man die Säuren und Basen neutralisirt. Da die Sulfate im Gegensatz zu den Salzen der Halogenwasserstoffsäuren auf das Drehungsvermögen der β-Glutinlösungen ohne Einflufs sind, so ist die Wirksamkeit der Salze nicht durch Ionenbildung zu erklären. *Br.*

Karl Wittmaack. Ueber den Nucleongehalt der Kuh-, Frauen- und Ziegenmilch [2]). — Nucleon wurde in der Milch nach folgender Methode bestimmt: Die Milch wurde auf das fünffache verdünnt. Nach der Entfernung der Proteïnstoffe und der Phosphate wurde das Filtrat mit Eisenchlorid versetzt, beim Kochen und Neutralisiren mit Ammoniak fällt die Eisenverbindung des Nucleons nieder. Im Niederschlage wurde Stickstoff bestimmt und mit 6,1237 multiplicirt. In der Kuhmilch wurde 0,0566 Proc. Nucleon gefunden, in der Frauenmilch 0,124 Proc., in der Ziegenmilch 0,110 Proc. *Wr.*

[1]) Pflüger's Arch. 68, 144—167. — [2]) Zeitschr. physiol. Chem. 22, 567—574.

Martin Müller. Ueber den Gehalt der menschlichen Muskeln an Nucleon[1]). — In den menschlichen Muskeln Erwachsener, welche aus den Leichen genommen wurden, die höchstens einen Tag gelegen hatten, wurde 0,1 bis 0,2 Proc. Nucleon (Phosphorfleischsäure) gefunden. Der Nucleongehalt der Muskeln Neugeborener ist wesentlich geringer als derjenige der Erwachsenen. *Wr.*

Enzyme, Gährung, Fäulnifs.

Friedrich Reinitzer. Ueber das zellwandlösende Enzym der Gerste[2]). — Das von Brown u. Morris [Chem. Soc. J. 57, 497][3]) in der keimenden Gerste angenommene cytohydrolytische Enzym „*Cytase*" kommt in ihr *nicht* vor. Vielmehr erzeugt die Gerste kein von der Diastase verschiedenes Enzym, das Cellulose oder Hemicellulosen zu lösen vermöchte. Jedoch vermag die Diastase der keimenden Gerste gewisse, sehr leicht hydrolysirbare Hemicellulosen, wie z. B. die der Zellwände des Mehlkörpers, zu lösen. Durch Erwärmen auf 60° wird dieses Lösungsvermögen der Diastase abgeschwächt, aber nicht völlig vernichtet. Die Zellwände des Mehlkörpers bestehen aus einer Substanz, welche mindestens ebenso leicht hydrolysirbar ist wie Stärke, und leicht gelöst wird, weil sie in den Zellwänden in einer sehr dünnen Schicht bei sehr grofser Oberfläche vorhanden ist. Die Zellwände des Mehlkörpers der Gerste bestehen *nur* aus Hemicellulosen, da sie in 0,1 proc. Salzsäure völlig löslich sind. Durch Jod und Schwefelsäure werden sie gebläut, durch Jod allein erst nach 15 Minuten langem Kochen mit 0,05 proc. Salzsäure. Bei der Behandlung mit Kupferoxydammoniak werden nur die beiderseitigen, an die Zellhöhlungen angrenzenden Innenschichten der Wand nach voraufgegangener Quellung ziemlich rasch gelöst, während die Mittellamelle ungelöst bleibt. Danach besitzt die Zellwand trotz ihrer geringen Dicke keine einheitliche Zusammensetzung. Ferner folgt daraus, dafs es zwei Arten von Hemicellulosen giebt, von denen die eine in Kupferoxydammoniak löslich, die andere unlöslich ist. — Solche durch Diastase lösliche, leicht hydrolysirbare Hemicellulosen sind im Pflanzenreiche wahrscheinlich sehr verbreitet. So bilden sie auch die Mittellamelle im Parenchym der Kartoffelknollen und Möhren und auch die Zell-

---

[1]) Zeitschr. physiol. Chem. 22, 561—566. — [2]) Daselbst 23, 175—208. — [3]) JB. f. 1890, S. 2174.

wände der jugendlichen Parenchymzellen des keimenden Maises. Daneben giebt es auch zahlreiche Hemicellulosen, wie z. B. in den Wänden der Kleberschicht der Gerste, die von der Diastase der keimenden Gerste nicht angegriffen werden. Diejenigen Samen, in denen derartige Hemicellulosen in Form von Wandverdickungen als Vorrathsstoffe abgelagert sind, erzeugen bei der Keimung zu deren Auflösung wahrscheinlich ein besonderes, von der Malzdiastase verschiedenes Enzym, das als „Cytase“ bezeichnet werden könnte. — Auf Cellulose ist Diastase völlig ohne Wirkung. *Rh.*

A. Wróblewski. Ueber die chemische Beschaffenheit der Diastase und über das Vorkommen eines Arabans in den Diastasepräparaten [1]). In verschiedenen, aus Malz bereiteten *Diastase*präparaten wurde das Vorhandensein einer gröfseren Menge eines *Arabans* constatirt. In der salzsauren Lösung der Diastase erzeugte Kaliumquecksilberjodid einen reichlichen Niederschlag, der nach der Zerlegung mit Silbercarbonat und darauf mit Schwefelwasserstoff eine Flüssigkeit lieferte, die diastatisch wirkte. Der in den Diastasepräparaten enthaltene Proteïnstoff ist zum Theil in Wasser löslich, zum Theil unlöslich, vielleicht ist der letztere nur durch Alkoholbehandlung unlöslich geworden. Beide Antheile lieferten bei der Spaltung mit Salzsäure Ammoniak, stickstoffhaltige Basen und Amidosäuren. Aus diesen Ergebnissen wird der Schlufs gezogen, dafs Diastase ein Proteïnstoff ist. Die Enzyme müssen den Proteïnstoffen angereiht werden; sie sind den Eiweifsstoffen ähnlich und gehören in die Classe der albuminoiden Substanzen als eine besondere Unterabtheilung. *Ld.*

Reynold Green. Ueber die Wirkung des Lichtes auf die Diastase und über die biologische Bedeutung derselben [2]). — Aus seinen Beobachtungen zieht Green folgende Schlüsse: Diastase ist nicht in den Chlorophyllkörnern eingeschlossen, sondern befindet sich in dem Protoplasma der Zellen. Gewisse Pflanzenfarbstoffe haben in so weit auf die Translocation der Stärke Einflufs, als sie Diastase vor solchen Lichtstrahlen schützen, welche dieselbe zerstören. Pflanzen vermögen nicht nur mit ihrem Chlorophyllapparate die strahlende Energie der Sonne zu absorbiren und für sich nützlich zu machen, sondern auch die Umwandlungen ihrer Stoffe unter Mitwirkung der Sonnenstrahlen zu reguliren. *Wr.*

Richard Windisch. Ueber die Einwirkung des Formaldehyds auf die Keimung [3]). — Verfasser verwendete zu seinen Versuchen

[1]) Ber. 30, 2289—2295. — [2]) Lond. R. Soc. Proc. 61, 25—28. — [3]) Landw. Vers.-Stat. 49, 223—226.

je 200 ausgesuchte, möglichst gleichmäfsige Samen von Gerste, Hafer, Weizen und Roggen. Zur Keimung wurden gewöhnliche Keimbetten von dickem schwedischem Filtrirpapier benutzt, dieselben mit einer doppelten Lage desselben Papiers bedeckt und mit destillirtem Wasser stets feucht gehalten. Die Menge der Quellflüssigkeit betrug bei jedem einzelnen Versuche 100 ccm, die Quellungsdauer 24 Stunden, das Auszählen der gekeimten Samen erfolgte in Intervallen von 24 Stunden. Aus den vom Verfasser in Tabellen zusammengestellten Resultaten geht hervor, dafs die verwandten Versuchssamen schon gegen sehr verdünnte Lösungen des Formaldehyds sehr empfindlich waren. Zunächst wird die Keimungsenergie beeinträchtigt, die mit steigendem Gehalt der Quellflüssigkeit an Formaldehyd abnimmt. Doch war die Wirkung von Lösungen derselben Concentration nicht gleich bei den verschiedenen Versuchssamen. So beeinträchtigte eine 0,02 proc. Formaldehydlösung wohl die Keimungsenergie am ersten Tage bei Gerste, Weizen und Roggen, auf Hafer aber übte sie eine günstige Wirkung aus. Aehnlich verhielt sich eine 0,04 proc. Lösung; nur wurde der Verlauf der Keimung um einige Tage verzögert. Eine 0,08 proc. Lösung wirkte am schädlichsten auf Roggen und Weizen, weniger schädlich auf Gerste, während Hafer auch in dieser Lösung ganz normal keimte. Eine 0,12 proc. Lösung übte schon eine sehr schädliche Wirkung aus: Weizen (gekeimt 9,25 Proc.), Roggen (gekeimt 20,5 Proc.), Gerste (gekeimt 47 Proc.); Hafer keimte zwar verzögert, aber sonst ganz normal. In einer 0,2 proc. Lösung keimten von Roggen drei Körner, Gerste und Weizen überhaupt nicht. Beim Hafer schleppte sich die Keimung sehr lange hin; als Endresultat keimten 64,5 Proc. Eine 0,4 proc. Lösung erwies sich für alle Versuchssamen tödtlich. Nach diesen Versuchen ist Formaldehyd am schädlichsten für Weizen, dann für Roggen und Gerste, am wenigsten für Hafer. *Rh.*

Br. Pawlewski. Ueber die Unsicherheit der Guajakreaction auf wirksame Diastase [1]). — Das Lintner'sche Reagens zum Nachweis wirksamer Diastase (mit einigen Tropfen Wasserstoffsuperoxyd versetzte, alkoholische Guajakharztinctur) färbt sich von selbst schon in wenigen Minuten blau, in der Wärme sofort; ferner rufen Pepton, Gelatine, Nitrite die gleiche Färbung hervor. *Bl.*

Arthur R. Ling [2]) benutzt bei der *Bestimmung der diastatischen Wirkung des Malzes* zum Zurücktitriren der nicht redu-

---

[1]) Ber. 30, 1313—1314. — [2]) Monit. scientif. [4] 11, 380 (1897).

cirten Fehling'schen Lösung eine Glucoselösung von bekanntem Gehalte, welche er durch Lösen von 2 g reiner, krystallisirter Glucose in 1 Liter Wasser herstellt. 28 ccm dieser Lösung müssen das in 10 ccm Fehling'scher Lösung enthaltene Kupfer vollkommen niederschlagen. Die diastatische Wirkung wird dann nach der Formel: $D = \frac{100(x-y)}{5}$ berechnet, in welcher Formel D die diastatische Wirkung, x die Anzahl Cubikcentimeter des verwendeten Normal-Malzextracts und y die Anzahl Cubikcentimeter der nicht reducirten Fehling'schen Lösung bezeichnen, welche durch die Titration mit der Glucoselösung gefunden werden.
Wt.

Alfred H. Allen. Neue Methode zur Untersuchung von Pepsin[1]). — Die wesentliche und charakteristische Wirkung des Pepsins bei Anwesenheit von Salzsäure, Eiweifsstoffe zu verdauen und aus denselben neben Syntonin ein Gemisch von Albumosen und Peptonen zu bilden, wird vom Verfasser unter Zuhülfenahme des Böhmer'schen Verfahrens, der Fällung von Proteïden mit Zinksulfat, wobei alle Proteïde mit Ausnahme der Peptone fallen, und des von Verfasser und Searle ausgearbeiteten, oben[2]) besprochenen Verfahrens zur quantitativen Fällung von Eiweifskörpern, mittelst Bromwassers benutzt, um durch quantitative Verfolgung des Verdauungsprocesses die Wirksamkeit des Pepsins festzustellen. 1 g gepulvertes Eieralbumin wird mit 20 ccm warmem Wasser in einem 100 ccm-Kölbchen gelöst. Die Lösung wird durch Erhitzen im Wasserbade coagulirt und auf ca. 40° abgekühlt. Hierauf wird 0,1 g der Pepsinprobe und 25 ccm $^1/_{10}$-Normal-Salzsäure zugefügt, die Flüssigkeit drei Stunden bei 40° gehalten, nach Zusatz einer der angewandten Salzsäure genau äquivalenten Menge Sodalösung zehn Minuten auf 90° erhitzt, wodurch das Syntonin gefällt wird, nach dem Erkalten auf 100 ccm aufgefüllt und durch ein trockenes Filter gegossen. 50 ccm des Filtrates (Albumosen und Peptone) werden in der Kälte mit Zinksulfat gesättigt und nach einer halben Stunde filtrirt. Der Rückstand enthält die Albumosen, die mittelst conc. Zinksulfatlösung ausgewaschen und durch Bestimmung des Stickstoffgehalts ermittelt werden, während das Filtrat zur Fällung der Peptone nach Zusatz von etwas Salzsäure mit Bromwasser versetzt wird. Der Niederschlag des Bromproductes wird entweder gewogen und ergiebt durch Multiplication mit 0,87 das Pepton, oder es wird

[1]) Pharm. J. 59, 561—562. — [2]) Dieser JB., S. 2760.

nach Kjeldahl-Gunning der Stickstoff ermittelt (der mit 6,3 zu multipliciren ist). Bei den Albumosen ist eine Correctur anzubringen, die durch die Proteïnmenge des angewandten Pepsins, welches analytisch das Verhalten der Albumosen zeigt, bedingt ist. Verfasser bringt die analytischen Daten eines derart ausgeführten Verdauungsversuches, und zwar mit Anwendung von Salzsäure allein, und daneben mit Pepsin-Salzsäure, ferner eine in gleicher Weise ausgeführte Analyse des Pepsins selbst. Schliefslich folgt ein von Herrn Searle analytisch in gleicher Weise ausgeführter Verdauungsversuch von Hühnereiweifs mit Trypsin bei Anwesenheit von Bicarbonat, bei welchem im Gegensatze zur Pepsinverdauung die Umwandlung nicht bei der Peptonbildung stehen bleibt, sondern bekanntlich zur Bildung tieferer Abbauproducte (Tyrosin, Leucin), die auch durch Bromwasser und Zinksulfat nicht gefällt werden, führt. *Bl.*

Frank D. Simons. The action of certain bodies on the digestive ferments[1]). — Untersuchungen über die Einwirkung verschiedener Substanzen auf die *Wirkung der Verdauungsfermente* ergaben folgende Resultate: I. Verzögerung tritt ein: a) bei der *Pepsinverdauung* durch *Pikrinsäure*, *Tropaeolin 000*, *Metanilgelb*; b) bei der *Pankreasverdauung* durch *Bismarckbraun*, *Zimmtöl* und *Formaldehyd*. II. Die Pepsinverdauung erfolgt nur nach längerer Behandlung bei Gegenwart von Salicylsäure und *Wintergreenöl*. III. Die Pepsin- und Pankreasverdauung schreitet normal fort bei Gegenwart von *Pfefferminzöl*, *Chrysoïdin*, Safranin und Methylenblau. *Ld.*

Charles F. Mabery und Leo Goldsmith. The influence of antiseptics on the digestion of blood fibrin by pepsin in a hydrochloric acid solution[2]). — Fibrin wurde der verdauenden Wirkung von Pepsin in verdünnter Salzsäure bei 38 bis 40° ausgesetzt und in Parallelversuchen der Einflufs von Alaun, Salicylsäure, Borsäure und Formalin studirt; es ergab sich, dafs diese vier Antiseptica sämmtlich die Pepsinwirkung etwas verzögern, am meisten der Alaun. *Ld.*

F. Roehmann. Zur Kenntnifs der bei der Trypsinverdauung aus dem Caseïn entstehenden Producte. I.[3]). — *Caseïn* wurde mit Trypsinlösung verdaut, aus der Flüssigkeit schied sich viel Tyrosin ab. Das durch Eindampfen gewonnene Roh-*Leucin* wurde zur Reinigung durch Behandeln mit Salzsäure und Abkühlen in

[1]) Amer. Chem. Soc. J. 19, 744—754. — [2]) Daselbst 19, 889—894. — [3]) Ber. 30, 1978—1981.

das salzsaure Leucin übergeführt und aus diesem durch Behandeln mit Alkohol und Salzsäure der salzsaure *Leucin-Aethylester* dargestellt, der sich leicht umkrystallisiren läfst; sein Drehungsvermögen ist $[\alpha]_D = + 18,4^0$, dasselbe sinkt, wenn man die Substanz zwei bis drei Tage auf 200° erhitzt, auf ein Minimum und es hinterbleibt dann beim Verdunsten der Lösung inactives salzsaures Leucin. Die aus dem activen Leucin dargestellte *Leucinsäure* hatte das Drehungsvermögen $[\alpha]_D = - 7,6^0$. *Ld.*

E. Gérard. Sur une lipase végétale extraite du Penicillium glaucum [1]). — Die *löslichen Fermente* von *Penicillium glaucum* spalten in wässeriger Lösung Monobutyrin, sie enthalten demnach *Lipase* oder ein ähnliches fettspaltendes Ferment. *Ld.*

Hanriot. Sur la non-identité des lipases d'origine différente [2]). — Es wurde schon früher behauptet, dafs die *Lipase* des Blutes nicht aus dem Pankreas stamme; durch neue Versuche ist nachgewiesen worden, dafs die Lipase des Blutes (*Serolipase*) und die *Pankreatolipase* in ihren Wirkungen durch die Reaction der Flüssigkeit, sowie durch die Temperatur verschieden beeinflufst werden und dafs sie verschieden beständig sind; während sich die Pankreatolipase bald zersetzt, hält sich die Serolipase Monate lang. Geringe Mengen von kohlensaurem Natrium steigern wesentlich die Wirkung der Serolipase, sowie eines im Blute vorhandenen, die Albuminoide lösenden Fermentes, die Zufuhr von Alkalibicarbonat mufs daher aufser der Wirkung auf die Verdauungsfermente im Verdauungscanale auch auf die Desassimilationsvorgänge im Blute wirken. *Ld.*

Hanriot und L. Camus. Sur le dosage de la lipase [3]). — In einer früheren Mittheilung hat Hanriot ein im Blute vorkommendes verseifendes Ferment, welches er *Lipase* nennt, beschrieben. Jetzt geben Hanriot und Camus eine Methode zur Bestimmung der lipasischen Wirksamkeit der Flüssigkeiten. Zu den Versuchen wurde das aseptisch gewonnene und in verschlossenen Flaschen aufbewahrte Pferdeblutserum angewendet. Zur Bestimmung der Lipase wird die Menge des durch das Ferment verseiften Monobutyrins gemessen. Die zahlreichen Versuche ergaben, dafs das Glycerin und buttersaures Natrium keinen Einflufs auf den Vorgang der Fermentation ausüben. Lipase behält ihre Wirksamkeit unverändert bei Erhöhung der Temperatur bis zu 55°, die Wirksamkeit nimmt aber rasch ab bei ca. 60° und

[1]) Compt. rend. 124, 370—371. — [2]) Daselbst, S. 778—781. — [3]) Daselbst, S. 235—237.

verschwindet vollständig bei 72°. Bei Dauer der Reaction von zehn Minuten fällt das Optimum der Wirkung auf 60°, bei Dauer von einer Stunde auf 50°. Wenn man für das Erhalten der constanten Temperatur sorgt, so ergiebt sich, wenigstens für die kurzen Zeiträume, dafs die Wirksamkeit proportional der zugesetzten Menge des Serums ist. Zur Bestimmung der lipasischen Wirksamkeit einer Flüssigkeit setzt man 1 ccm derselben zu 10 ccm einer Monobutyrinlösung (1 : 100), fügt etwas von einer Phenolphtaleïnlösung zu und neutralisirt mit Soda, digerirt 20 Minuten bei 25° und titrirt mit der Sodalösung; die Anzahl der verbrauchten Tropfen der letzteren geben die lipasische Wirkung der Flüssigkeit an. Die Sodalösung wird so angefertigt, dafs jeder Tropfen 0,000001 Mol. Säure neutralisirt. *Wr.*

B. Moore und D. P. Rockwood. On the Condition in wich Fats are absorbed from the Intestine [1]). — Die Beobachtung, dafs die Galle Fettsäuren in der Wärme zu lösen vermag, wird bestätigt und es werden quantitative Bestimmungen über die Löslichkeit von Fettsäuren in Ochsen-, Schweine- und Hundegalle mitgetheilt. Aus Versuchen über die Wirkung von filtrirtem Darminhalt, sowie von Pankreas und Galle auf Fette wird geschlossen, dafs bei gewissen Thieren, wie beim Hund, das Fett theilweise als gelöste Fettsäuren, theilweise als gelöste Seifen resorbirt wird, während es bei anderen Thieren der Hauptsache nach, wenn nicht gänzlich, als gelöste Seifen resorbirt wird. *Ld.*

L. Camus und E. Gley. Persistance d'activité de la pressure à des températures basses ou élevées [2]). — Man glaubte bisher, dafs das Käselab beim Erhitzen auf 66° zerstört wird und bei Temperaturen unter 20° inactiv ist. Verfasser fanden aber bei eingehenden Versuchen, dafs das Kälberlab bei 15° und selbst bei 0° wirksam ist, wenn man dem Milch- und Labgemisch drei bis vier Tropfen einer 10proc. Milchsäurelösung (oder auch einer Essigsäure- oder Salzsäurelösung) zusetzt. Sofort entsteht dann ein reichlicher, körniger Niederschlag. — Andererseits kann Kälberlab, wenn es vorher getrocknet ist, auf 100°, ja auf 130 bis 140° erhitzt werden, ohne seine Wirksamkeit einzubüfsen. Danach ist es möglich, die Einwirkung eines sterilisirten Fermentes auf sterilisirte Milch zu untersuchen, da letztere nach B. Richard [3]) durch Kälberlab noch coagulirt werden kann. —

---

[1]) Lond. R. Soc. Proc. 60, 438—442. — [2]) Compt. rend. 125, 256—259. — [3]) Beitrag zur Lehre von der Labgerinnung. Inaug.-Diss. Berlin 1896.

Wässerige Lösungen des Fermentes, besonders neutraler Reaction, werden beim Erwärmen leicht zerstört. Während bekanntlich für die Einwirkung des Labs in saurer Lösung 40° die günstigste Temperatur ist, wird eine neutralisirte Lösung, längere Zeit auf 40° erhitzt, zerstört, und zwar um so mehr, je länger die Erwärmung gedauert. Dafs hierbei wirklich eine Zersetzung des Fermentes stattfindet, folgt daraus, dafs eine fünf Minuten auf 40° erhitzte Fermentlösung auch nach dem Ansäuern *keine* Wirkung mehr zeigt. *Rh.*

Bruno Bardach. Ueber die Gerinnungsursache erhitzter Milch[1]. — Es ist wohl bekannt, dafs man frische Milch durch starkes Erhitzen zur Gerinnung bringen kann. Cazeneuve und Haddon haben diese Erscheinung bei den höheren Temperaturen (100 bis 130°) studirt und sind zu dem Schlufs gekommen, dafs die Ursache dieser gerinnenden Wirkung die dabei aus der Lactose entstehende Milch- und Ameisensäure ist. Bardach hat diese Frage eingehender studirt und vor allem gefunden, dafs eine Milch nach 35 stündigem Erhitzen auf dem Wasserbade eine nur unvollkommene Gerinnung aufwies. Nach seinem Befunde gerinnt die Milch bei der Temperatur von 100° in ca. 12 Stunden, bei 130° in einer Stunde, bei 140° in 20 Minuten, bei 150° in drei Minuten. Er hat allerdings in allen diesen Fällen Anwesenheit von flüchtigen Säuren bei der directen Destillation oder bei der Destillation mit Schwefelsäure constatirt, diese waren aber in so kleinen Quantitäten vorhanden, dafs der ganze Gerinnungseffect nicht von diesen Säuren allein herrühren konnte. Er hat dann Versuche mit dem Caseïn angestellt. 10 g Lactose, 1 g Dinatriumphosphat und 10 g Wasser wurden auf 130° erhitzt und mit frischer Milch gemischt, es kam aber dabei keine Gerinnung zu Stande. Demnach können die frei gewordenen nicht flüchtigen Säuren bei der Gerinnung nicht in Frage kommen. Das Verhalten des Milchcaseïns bei den höheren Temperaturen giebt dagegen eine Aufklärung der studirten Erscheinung. Eine durch Verreiben von 8 g Caseïn mit 0,8 g Dinatriumphosphat unter allmählichem Zusatz von 80 ccm Wasser dargestellte milchähnliche Caseïnlösung wurde eine Stunde auf 130° erhitzt. Es hat sich dabei eine stark gefärbte, zusammenhängende, dichte Masse ausgeschieden. Eine auf ähnliche Weise dargestellte Caseïnlösung wurde mit dem gleichen Volumen einer 10 proc. Lactoselösung gemischt und eine Stunde auf 130° erhitzt, wobei eine vollkommene Gerinnung ein-

[1]) Monatsh. Chem. 18, 199—216.

trat. Bardach zieht aus seinen Versuchen den Schlufs, dafs die im Laufe von einer Stunde auf 130° erhitzte Milch nur in Folge der gleichzeitigen Zusammenwirkung der Säurebildung und des Verhaltens des veränderten Caseïns gerinnt. *Wr.*

M. Elfstrand. Ueber giftige Eiweifse, welche Blutkörperchen verkleben [1]). — Im Crotonsamen finden sich zwei giftige Eiweifskörper, ein Globulin und ein Albumin, deren Gemisch Verfasser, analog den Benennungen Abrin und Ricin, als *Crotin* bezeichnet. Crotin ist danach der Niederschlag, der aus Crotonextracten mittelst Alkohol oder Ammoniumsulfat gewonnen wird. Beim Erhitzen verhält sich das Crotin wie ein Enzym, indem es in Lösung schon bei 69 bis 70° zerstört wird, in trockenem Zustande dagegen bis auf 110° erhitzt werden kann, ohne seine Wirkung einzubüfsen. Aus diesem Verhalten folgt auch, dafs dem Albumin selbst die Giftwirkung zukommt und nicht etwa einem ihm anhaftenden Körper. Salzsäure von 0,1 Proc., sowie künstlicher Magensaft zerstören die giftige Eigenschaft des Crotins; dasselbe gilt für alkalische Lösungen. Alte Crotonsamen enthielten bisweilen unwirksame Eiweifskörper. — Ausgedehnte physiologische und toxikologische Versuche ergaben, dafs das Crotin ein Protoplasmagift ist, das sich jedoch gegen das Blut und seine Bestandtheile sehr verschieden verhält. Bei gewissen Thieren greift es die Stromata der Blutkörperchen an, wirkt aber verschieden auf die Blutkörperchen, macht das nicht defibrinirte Blut venös, lähmt gewisse Theile des Gehirns und greift in grofsen Dosen auch das Herz an. Bei subcutaner und intravenöser Injection vermag es die Temperatur herabzusetzen. Seine Wirkung ist wahrscheinlich eine enzymatische, wenigstens dürfte seine zusammenklebende Einwirkung auf die Stromata der Blutkörperchen gewisser Thiere darauf beruhen, dafs es auf irgend einen in diesen Stromata befindlichen Eiweifskörper einen gerinnenmachenden Einflufs ausübt. Crotin bringt auch Milch zum Gerinnen, und bei der Behandlung einer Caseïnlösung mit Crotin spaltet sich, wie bei der Behandlung mit Chymosin, aus dem Caseïn ein durch Essigsäure nicht fällbarer Eiweifskörper ab. Crotin und Chymosin ähneln sich auch in ihrem Verhalten gegen Schweine- und Kaninchenserum. *Rh.*

Th. Bokorny. Ueber die Kohlenstoffernährung der Sprofshefe [2]). — Aus den angestellten Versuchen ergiebt sich, dafs nur eine geringe Anzahl organischer Verbindungen zur *Kohlenstoff-*

---

[1]) Sep. vom Verf.; Ref.: Chem. Centr. **68**, I, 936—938. — [2]) Dingl. pol. J. **303**, 115—119, 140—143, 163—167.

ernährung der Hefe geeignet ist, die Sprofshefe ist wählerischer in ihrer Nahrung, als die Spalthefe und der Schimmel. Methylalkohol ist eine ziemlich gute Kohlenstoffnahrung für Spaltpilze, Sprofshefe kann sich davon nicht ernähren. Chinasäure ernährt Schimmel und Spaltpilze gut, nicht aber Sprofshefe. Von Propionsäure kann sich Schimmel ernähren, Hefe nicht. Methylamin ist für Spaltpilze eine schlechte Kohlenstoffnahrung, für Sprofshefe ein indifferenter Körper. Es besteht factisch ein grofser Unterschied in der organischen Ernährung zwischen Hefe und Spaltpilzen, sowie Schimmelpilzen; die Hefe scheint keine so grofse Oxydations- und Zerspaltungskraft zu besitzen, wie die Schimmel- und Spaltpilze. Dafs die Hefe nur einige Kohlenstoffverbindungen assimiliren kann, liegt in der Constitution derselben. Die von Naegeli für die Pilzernährung im Allgemeinen aufgestellten Grundsätze gelten auch für Hefe insbesondere; allein es mufs noch gröfsere Einschränkung Platz greifen. Nicht immer sind Kohlenstoffverbindungen, welche die CH_2-Gruppe enthalten, für Hefe nahrhaft; nur solche Substanzen, welche in ihrer Zusammensetzung den Baustoffen der Hefezelle einigermafsen nahestehen, können von der Sprofshefe verwendet werden, deshalb sind die Zuckerarten und das Glycerin gute Nahrung für Hefe. Die von O. Loew[1]) aufgestellten allgemeinen Gesichtspunkte in Bezug auf die Förderung des Pilzwachsthums lassen sich grofsentheils auch für die Hefe aufrecht halten mit dem Unterschiede, dafs manche dort aufgeführten schlechteren Nährstoffe die Hefe gar nicht ernähren. Die Giftigkeit der Aldehyde ist für Hefe in mehreren Fällen erwiesen, manche Zuckerarten mit der Aldehydgruppe sind aber eine sehr gute Kohlenstoffnahrung für die Hefe. Stoffe, wie Benzol, dürften aus zwei Gründen zur Hefenahrung ungeeignet sein; erstens vermag das Hefeprotoplasma den Benzolring nicht zu sprengen und zweitens müfste eine starke Oxydation stattfinden, um C_6H_6 in $C_6H_{10}O_5$ zu verwandeln. *Ld.*

P. Petit[2]) wies auf einen *Unterschied zwischen den Ober- und den Unterhefen* hin. Er fand nämlich, dafs in einer mit Asparagin und Ammoniumphosphat versetzten 5 proc. Glucoselösung die Oberhefe mehr als das Doppelte an Amidstickstoff verbrauchte, als die Unterhefe, dagegen aber sehr viel weniger Ammoniakstickstoff als jene. Ist diese Erscheinung eine allgemeine, so hat man damit vielleicht ein Mittel zur Charakterisirung einer Oberhefe an der Hand, indem man den von ihr ver-

[1]) Centr. f. Bact. 9 (1891). — [2]) Compt. rend. 124, 93.

brauchten Amidstickstoff mit dem von einer bekannten Oberhefe absorbirten vergleicht. *Wt.*

C. Wehmer[1]) stellte vergleichende Versuche an über das *antiseptische Verhalten der Benzoësäure und ihrer drei isomeren (Mono-) Oxysäuren.* Dieselben wurden mit einer mittelst einer Reinhefe in Gährung versetzten, ungehopften, auf ca. 6° Sacch. verdünnten Bierwürze unternommen und betrugen die angewendeten Concentrationen der zugesetzten Benzoësäure resp. ihrer Oxysäuren 0,02 bis 0,1 Proc. Zunächst wurde festgestellt, in welcher Gabe diese Säuren unter den beobachteten Bedingungen wirkungslos sind, also noch eine Entwickelung der Hefe in annähernd normaler Weise zulassen, und ergab es sich, dafs bei Gaben bis zu 0,02 Proc. (d. h. je 10 mg der einzelnen Säuren auf 50 ccm verdünnte Würze) der Einflufs der Säuren ein kaum merklicher ist; jedenfalls vermag die Benzoësäure und noch weniger die Salicylsäure in dieser Dosis bei einer Versuchsdauer von 7 bis 20 Tagen eine reichliche Hefeentwickelung und Zuckerzersetzung nicht zu unterdrücken, während m- und p-Oxybenzoësäure von vornherein ohne Wirkung sind. Bei Gaben von 0,1 Proc. (50 mg der Säuren auf 50 ccm Nährlösung) blieb auch noch nach ungefähr acht Wochen jede Weiterentwickelung der Hefe aus, sofern Benzoësäure und Salicylsäure als Zusatz verwendet wurden, dagegen erwiesen sich m- und p-Oxybenzoësäure auch noch in dieser Gabe ohne sichtbaren Einflufs auf die Lebensthätigkeit der Hefe. Benzoësäure und Salicylsäure wirken keineswegs unter allen Umständen bereits bei dieser Grenze (0,1 Proc.) ausgesprochen antiseptisch bezw. sicher entwickelungs- oder gährungshemmend, jedenfalls dürfte aber die doppelte Menge (0,2 Proc.) von ihnen für die meisten Fälle zur dauernden Conservirung ausreichen. *Wt.*

W. L. Hiepe. Die fractionirte Vergährung des Rohrzuckers durch reine Hefen[2]). — Zu seinen Versuchen verwandte Verfasser fünf dänische Bierhefen (Reinculturen), ferner Saccharomyces Pastorianus I, II, III, Saccharomyces ellipsoideus I und II, S. exiguus Jörgensen. Diese Hefen wurden in Bierwürze gezüchtet und dann in eine Lösung von Rohrzucker in Hefewasser übertragen. Alle 24 Stunden wurden Proben der Flüssigkeit entnommen und bestimmt: I. die Menge des invertirten Zuckers; II. die Menge der vergohrenen festen Stoffe; III. diejenige der vergohrenen Dextrose und IV. der vergohrenen Lävulose. Hinsichtlich der

[1]) Chemikerzeit. 20, 73. — [2]) J. of the federat. Inst. of Brewing 3; Ann. Inst. Pasteur 11, 348—351; Ref.: Chem. Centr. 68, I, 1241—1242.

Invertirung verhalten sich die Hefen sehr verschieden. In fünf Minuten hatte eine der Hefen 1,95 Proc., eine andere dagegen 58,85 Proc. Zucker invertirt. Die vollständige Inversion dauerte bis 24 Stunden, beim Saccharomyces exiguus sogar 11 Tage. Das invertirende und vergährende Vermögen ist nicht identisch; eine Hefe vom Typus Saaz z. B. invertirte allen Zucker in 24 Stunden und vergohr ihn in zehn Tagen, während S. ellipsoideus I zur Invertirung 48 Stunden, zur Vergährung neun Tage brauchte. Sämmtliche Hefen, aufser Bacillus exiguus, zersetzten Dextrose schneller als Lävulose; innerhalb 24 Stunden betrug die Vergährung der Dextrose 1,27 bis 22,8 Proc. Die beiden Hefen, die diese Grenzwerthe lieferten, gehörten dem Typus Saaz an; dieselben Hefen ergaben auch für die innerhalb 24 Stunden vergohrene Menge Lävulose die extremen Zahlen 0,19 bis 14,04 Proc. — Die Vergährung der Dextrose beginnt gleichzeitig mit der der Lävulose, erreicht aber schon am zweiten Tage ihr Maximum, während die Vergährung der Lävulose langsamer verläuft, erst am vierten Tage ihr Maximum erreicht, dann aber an Menge die Dextrose übertrifft, so dafs die Vergährung beider fast zu gleicher Zeit beendet ist. Dieses Verhalten ist am einfachsten durch die Einwirkung von zwei Diastasen, von denen eine die Dextrose, die andere die Lävulose zersetzt, zu erklären, und stimmt Verfasser auf Grund eigener Versuche des Weiteren O'Sullivan bei, dafs die Inversionswirkung im Inneren der Zelle selbst sich befindet und dafs die Saccharose in diese eindringen mufs und im invertirten Zustande wieder austritt. *Rh.*

Amedeo Berlese. Gährungsversuche an Most mit Fermenten, die nicht direct von der Traube stammen[1]. — Aus der Erde, aus den Rinden der Rebe und von Bäumen, von den Rebpfählen und von Insecten hat Verfasser Fermente isolirt, die im Stande waren, die alkoholische Gährung zu erregen und eine grofse Activität bei der Vergährung von Most entwickelten. Demgemäfs giebt es auch aufserhalb des Mostes und Weines Fermente, die ebenso wirksam, ja vielleicht noch wirksamer sind, als die Fermente des Mostes selbst. *Rh.*

P. Carles und G. Nivière[2]) untersuchten den *Einflufs der Farbsubstanzen auf die Gährung stark gefärbter Rothweine* und fanden, dafs die unvollständige Umwandlung des Zuckers in den stark gefärbten Mosten nicht von ihrer Acidität, sondern von den

[1]) Staz. sperim. agrar. ital. **30**, 513—536; Ref.: Chem. Centr. **68**, II, 991. — [2]) Compt. rend. **125**, 452.

Farbsubstanzen herrührt, wie vergleichende, mit angesäuerten und nicht angesäuerten Fliedersäften angestellte Versuche zeigen. Diese den Tanninen nahe stehende Farbsubstanz wirkt wie ein Antisepticum auf die Gährungsmikroorganismen. Ein Zusatz von Weinsäure zu den gefärbten Rothweinen beeinflufst die Gährung nicht oder nur indirect, indem er die Fällung der auf die Fermente wirkenden Farbsubstanz verhindert. *Wt.*

O. Emmerling. Ueber Schimmelpilzgährung [1]). — Es ist bekannt, dafs gewisse Schimmelpilze Alkoholgährung hervorrufen können. Emmerling studirte, ob bei solcher Gährung die Verhältnisse von den Mengen Alkohol, Bernsteinsäure und Glycerin dieselben wie bei der Hefegährung sind. Mucor racemosus wurde in einer Lösung von 100 g Rohrzucker, 2 g Kaliumphosphat, 1 g Magnesiumsulfat und 5 g Kaliumnitrat in 1500 g Wasser eingetragen und in einer Wasserstoffatmosphäre cultivirt. Es entwickelte sich reichlich Kohlensäure. Die Flüssigkeit enthielt zum Schlusse des Versuches 1,46 Proc. Alkohol. Nach dem Abdestilliren des Alkohols wurde der Rückstand mit basischem Bleiacetat versetzt und der Niederschlag mit Schwefelwasserstoff zersetzt; Emmerling gewann daraus durch Ausschüttelung mit Aether 0,31 g Bernsteinsäure. Vom Glycerin wurde 1,83 g gewonnen. Daraus lassen sich dieselben Verhältnisse berechnen, welche man bei der Hefegährung findet. *Wr.*

Reinhold Kusserow. Die quantitative Bestimmung der Hefe bei Gährversuchen [2]). — Bei stärkefreien Hefen des Handels nimmt gleichzeitig mit dem specifischen Gewicht auch der Gehalt an Trockensubstanz zu, und das aus dem specifischen Gewicht der Hefe und der Trockensubstanz berechnete specifische Gewicht der Trockensubstanz zeigt sich annähernd constant. Bei acht verschiedenen Proben ergab sich als Maximum 1,580, als Minimum 1,491, als Mittel 1,509. Um das specifische Gewicht der Hefe zu bestimmen, werden 10 g Hefe genau abgewogen und mit Wasser verrieben in ein Pyknometer gespült. Ist P das Gewicht des Pyknometers, $P + a$ dasjenige von Pyknometer + Hefe + W, so ist das specifische Gewicht der Hefe $= \frac{10}{10 - a}$, das specifische Gewicht der Trockensubstanz $= \frac{\text{Trockensubstanz}}{\text{Trockensubstanz} - 10\,a}$, und es berechnet sich nun die Trockensubstanz Tr nach:

[1]) Ber. 30, 454—455. — [2]) Wochenschr. f. Brauerei 14, 117—118; Chem. Centr. 68, I, 767—768.

$$(100 - Tr) + \frac{Tr}{1,509} = \frac{100}{\text{Spec. Gew.}};\ Tr = 299,5 - \frac{296,5}{\text{Spec. Gew.}}$$

Auf diesem Wege läſst sich die Hefe für Gährversuche mit ziemlicher Genauigkeit bestimmen, ohne daſs dieselbe, wie bei dem Haiduck'schen Verfahren, ihrer Triebkraft verlustig geht. Vorher ist die vergohrene Würze mittelst Hebers möglichst zu entfernen und die Hefe wiederholt mit Wasser zu waschen. Verfasser macht den Vorschlag, das Resultat auf 74 Proc. Wasser als Durchschnittsgehalt der Hefe zu berechnen. *Mt.*

Eduard Buchner. Alkoholische Gährung ohne Hefezellen [1]). — *Brauereibierhefe* wurde mit Quarzsand und Kieselguhr zerrieben, dann unter hohem Druck ausgepreſst, der Preſssaft durch Papier filtrirt. Dieser Preſssaft vermag Kohlehydrate in Gährung zu versetzen. Zusatz von Chloroform, sowie Filtriren durch Berkefeldt-Filter vernichten die Gährkraft des Hefepreſssaftes nicht. Die wirksame Substanz in dem Preſssafte ist in demselben gelöst, zweifellos ein Eiweiſskörper, für den der Name *Zymase* vorgeschlagen wird; diese Zymase dürfte zu den genuinen Eiweiſskörpern gehören und dem lebenden Protoplasma viel näher stehen, als das Invertin. Die Ansicht, daſs ein den Hefezellen entstammender Eiweiſskörper die Gährung veranlasse, wurde schon früher ausgesprochen, die Abtrennung eines solchen von den Hefezellen war aber nicht geglückt. *Ld.*

Eduard Buchner. Alkoholische Gährung ohne Hefezellen [2]). — Von mehreren Seiten wurde eingewendet, es könnten vielleicht im Hefepreſssaft befindliche winzige Stückchen von lebendem Protoplasma den Zerfall des Zuckers veranlassen. Zur Prüfung dieses Einwandes wurden neue Versuche angestellt, deren Ergebnisse nicht zu Gunsten desselben sprechen. Wird der Preſssaft im Eisschrank aufbewahrt, so verliert er schon nach einem Tage seine Wirksamkeit, wahrscheinlich durch peptische Enzyme, welche in dem Safte enthalten sind; es würde durch diese Annahme die conservirende Wirkung von Rohrzucker erklärt werden, welcher bekanntlich die Pepsinwirkung verzögert. Der Preſssaft von Getreidepreſshefe erwies sich unwirksam. Bei der Veränderlichkeit des Preſssaftes und des Zymasevorrathes in den Hefezellen ist ein verschiedener Wirkungswerth des Preſssaftes mehrerer Darstellungen leicht zu erklären. Zusatz von antiseptischen Mitteln, von Chloroform, Benzol, Natriumarsenit vernichteten die Gährwirkung des Preſssaftes nicht, diese verhindern aber das Wachsthum

[1]) Ber. 30, 117—124. — [2]) Daselbst, S. 1110—1113.

der Hefezellen und müfsten auf Plasmatheilchen, die der schützenden Membran beraubt sind, viel schädlicher wirken. Prefssaft in dünner Schicht bei 30 bis 35° im Vacuum eingetrocknet, verliert seine Wirksamkeit nicht; auch durch Alkoholfällung wurde ein wirksamer Niederschlag erhalten. Ausgeprefste Bierhefe wurde an der Luft und dann bei 37° getrocknet; das so erhaltene Pulver wurde einerseits sechs Stunden auf 100°, andererseits eine Stunde auf 140 bis 145° erhitzt; die auf 100° erhitzte Probe, in der die Hefe zu Grunde gegangen war, wirkte noch gährend, nicht so die auf 140° erhitzte Probe. Die Zymase steht demnach bezüglich ihrer Veränderlichkeit durch trockene Hitze zwischen dem lebenden Hefeplasma und dem Invertin. *Ld.*

A. Stavenhagen. Zur Kenntnifs der Gährungserscheinungen [1]). — Hefeprefssaft wurde durch ein poröses Porcellanfilter filtrirt; das so erhaltene Filtrat erwies sich vollkommen steril, brachte aber entgegen den Angaben Buchner's keinerlei Gährungserscheinungen hervor, wenn es in Lösungen von Rohrzucker, Traubenzucker oder Milchzucker gebracht wurde. Möglicher Weise ist der Grund dieses abweichenden Resultates darin zu suchen, dafs die Porcellanfilter nicht alle gelösten Stoffe durchlassen, aber der Beweis für eine Gährung ohne lebende Hefezellen erscheint nicht eher möglich, als bis bei den einschlägigen Versuchen die Mitwirkung irgend welcher Mikroorganismen vollständig ausgeschlossen ist. *Ld.*

Eduard Buchner und Rudolf Rapp. Alkoholische Gährung ohne Hefezellen [2]). — Der Einwand, dafs die Gährwirkung des Hefeprefssaftes durch noch vorhandene Mikroorganismen bedingt sein könne, darf als widerlegt gelten. Prefssaft, der durch Chamberland-Porcellanfilter filtrirt wurde, war von guter Gährwirkung. Frischer Prefssaft, mit Hefe versetzt, bewirkte lebhafte Gährung; alter Prefssaft, der Bacterien enthielt, mit Hefe versetzt, wirkte nur langsam, bei Zusatz von Arsenit gar nicht. Mit dem Aufbewahren schwindet allmählich die Gährkraft des Prefssaftes, wären Organismen die Ursache der Gährkraft, so müfste diese steigen, da die Organismen sich vermehren könnten. Trypsin, sowie Papayotin vernichten die Gährwirkung des Prefssaftes. Bei der Bereitung des Prefssaftes wird, wie die mikroskopische Prüfung ergab, ein grofser Theil der Hefezellen zerstört. Es wurde neuerdings bestätigt, dafs der aus dem Prefssaft durch Alkohol gefällte Niederschlag Gährwirkung besitzt. Im Vacuum

---

[1]) Ber. 30, 2422—2423. — [2]) Daselbst, S. 2668—2678.

bei 35° eingetrockneter Preſssaft behielt im luftleeren Röhrchen fünf Monate Gährwirkung. Zucker, sowie Glycerin in bestimmter Concentration hindern die Gährwirkung lebender Hefe, nicht so jene des Preſssaftes; Blausäure hindert die Wirkung des Preſssaftes. Die Gährkraft der lebenden Hefe ist viel gröſser als die des Preſssaftes, wahrscheinlich enthält die Hefe keinen groſsen Zymasevorrath. Etwas erhöhte Temperatur beschleunigt die Wirkung der Zymase, aber auch deren Zersetzung; die Zuckerconcentration beeinfluſst stark die Gährkraft, arsenige Säure beeinfluſst dieselbe, für die erste Zeit wenigstens, kaum. Die Einwendungen von Stavenhagen erscheinen durch diese Resultate widerlegt. *Ld.*

A. Stavenhagen. Zur Kenntniſs der Gährungserscheinungen [1]). — Auf die Einwendung von E. Buchner und Rapp bemerkte Stavenhagen, daſs der zu seinen Versuchen verwendete Hefepreſssaft vor der Filtration Gährwirkung gezeigt hat. Zum Filtriren wurden nicht Chamberland-Filter, sondern Filtrirvorrichtungen nach Kitasato verwendet. *Ld.*

R. Neumeister. Bemerkungen zu Eduard Buchner's Mittheilungen über Zymase [2]). — Neumeister hält die Ansicht von Buchner, daſs das wirksame Princip des sterilen Hefepreſssaftes, *Zymase* genannt, ein Enzym sei, für nicht zutreffend, weil die Function der Zymase eine zu complicirte ist und weil diese so auſserordentlich unbeständig ist. Mehr Berechtigung hat die Vorstellung, daſs die Wirkung des Preſssaftes auf mehrere verschiedenartige Proteïnstoffe zu beziehen sei. Die Entdeckung Buchner's erinnert an die bekannten Versuche Kühne's, welcher aus Froschmuskeln eine zellfreie Flüssigkeit, das Muskelplasma, erhielt, das bei Zimmertemperatur gerann und durch Bildung von Milchsäure sauer wurde. Gegen die Erklärung Buchner's, betreffend die Abnahme der Wirksamkeit des Preſssaftes durch ein eiweiſsverdauendes Enzym, wendet Neumeister ein, daſs in der Hefe vergebens nach proteolytischen Enzymen gesucht wurde. Gegen die Annahme von Buchner, daſs lagernde Preſshefe keine Zymase neu bildet, daſs vielmehr die vorhandene durch peptische Enzyme zerstört wird, wendet Neumeister ein, daſs die Annahme, das eine Enzym vernichte das andere in derselben Zelle, aus physiologischen Gründen unhaltbar sei. *Ld.*

Marie von Manasseïn. Zur Frage von der alkoholischen Gährung ohne lebende Hefezellen [3]). — v. Manasseïn hat im

[1]) Ber. 30, 2963. — [2]) Daselbst, S. 2963—2966. — [3]) Daselbst. S. 3061—3062.

Jahre 1871 eine Arbeit über alkoholische Gährung veröffentlicht[1]), deren Hauptresultat wie folgt ausgedrückt war: „Auf Grund aller Versuche halte ich mich für berechtigt, zu behaupten, dafs lebende Hefezellen zur alkoholischen Gährung nicht nothwendig seien. Es ist mehr als wahrscheinlich, dafs das specifische Ferment der alkoholischen Gährung in der lebenden Hefezelle und in einigen Schimmelarten ebenso wie das Emulsin in den süfsen Mandeln gebildet werde.“ Demgemäfs wurde die alkoholische Gährung nicht als ein physiologischer, sondern als ein chemischer Procefs, unabhängig vom Organismus erklärt und zwar schon vor mehr als einem Vierteljahrhundert. *Ld.*

H. Will. Alkoholische Gährung ohne Hefezellen[2]). — Verfasser nimmt an, dafs in der Bierhefe nur unter bestimmten Verhältnissen die Zymase Buchner's vorhanden zu sein scheint. Bei vorläufigen Versuchen ergab sich, dafs die Ausbeute an Prefssaft nicht so grofs war als bei den Versuchen von Buchner. Bei drei Versuchen wurde die Hefe unmittelbar vom Gährbottich verwendet, in keinem Falle aber vermochte der Prefssaft mit Zuckerlösung verschiedener Concentration Gährungserscheinungen hervorzurufen, während solche bei Anwesenheit einer Spur Hefe sofort eintraten. Durch Ausfärben mit Anilinfarben wurde festgestellt, dafs der Prefssaft in der Hauptsache aus dem stark aufgequollenen plasmatischen Inhalte der Zellen mit all seinen Granulationen besteht. Hierdurch erklären sich die voluminösen Coagulationen beim Erhitzen und die gallertartige Beschaffenheit beim Schütteln mit Aether. Nicht lebende, im Prefssafte enthaltene Plasmareste sind es, die die Gährung veranlassen. Mit einem Prefssaft, der dem Verfasser von Buchner überlassen war, trat bei 75 proc. Saccharoselösung Gährung ein, ohne dafs Hefezellen oder andere Organismen sich nachweisen liefsen. Die Zymase ist nach Ansicht des Verfassers möglicher Weise nicht jederzeit in den Hefezellen enthalten. *Tr.*

E. Godlewski und F. Polzeniusz. Ueber Alkoholbildung bei der intramolekularen Athmung höherer Pflanzen[3]). — Um die *Alkoholbildung* bei der *intramolekularen Athmung* zu studiren, wurden Erbsen in Zuckerlösung in einen evacuirten, steril gehaltenen Apparat gebracht und die gebildete Kohlensäure sowie der entstandene Alkohol quantitativ bestimmt, beide Producte

---

[1]) Wiesner, Mikroskop. Unters., Stuttgart 1872. — [2]) Zeitschr. ges. Brauw. 20, 363—364; Ref.: Chem. Centr. 69, I, 69—70. — [3]) Naturw. Rundsch. 12, 653—654.

traten in ungefähr gleichen Gewichtsmengen auf. Zwischen der intramolekularen Athmung höherer Pflanzen und der Hefewirkung besteht daher nur ein quantitativer, nicht aber ein qualitativer Unterschied. *Ld.*

Durch Untersuchungen von Th. Kosutany[1]), welche zur Entscheidung der Frage, ob *sich das Volumen einer Flüssigkeit in Folge der alkoholischen Gährung ändert*, angestellt wurden, wurde nachgewiesen, dafs das Volumen der zuckerhaltigen Flüssigkeit sich in Folge der Gährung nicht ändert, dafs das Volumen des bei der Gährung zersetzten Zuckers mit dem Volumen des neu gebildeten Alkohols gleich ist und endlich, dafs das Volumen der bei der Gährung entstehenden Kohlensäure (flüssig gedacht) dasselbe Volumen einnimmt wie der verschwundene Zucker und der neu gebildete Alkohol, dafs nämlich 1 Vol. Zucker gleich 1 Vol. Alkohol und 1 Vol. Zucker auch gleich 1 Vol. flüssiger Kohlensäure ist. *Wt.*

Georges Jacquemin. Développement de principes aromatiques par fermentation alcoolique en présence de certaines feuilles[2]). — Wenn man die Blätter des Apfelbaumes, des Birnbaumes, des Himbeerstrauches einer mit Hefe versetzten Zuckerlösung zusetzt, so beobachtet man, dafs die Flüssigkeit während der Gährung das Aroma der betreffenden Früchte annimmt. Die Blätter enthalten wahrscheinlich glycosidische Verbindungen, welche durch ein lösliches Ferment der Hefe in Zucker und eine aromatische Substanz gespalten werden. Die Bildung solcher aromatischer Substanzen durch den erwähnten Procefs wird intensiver, wenn die verwendeten Blätter zu einer Zeit entnommen werden, in der die Frucht aus den Blättern zur Reifung Reservestoffe aus den Blättern entnimmt. *Ld.*

Chapmann. Les produits accessoires volatils de la fermentation[3]). — Nach einer Literaturübersicht theilt Verfasser Bestimmungsmethoden für die bei der Gährung sich bildenden flüchtigen Nebenproducte, die höheren Alkohole, Ester, Aldehyde und Furfurol, mit. *Höhere Alkohole.* Vier bis acht Liter Bier werden destillirt. Das Destillat, 500 bis 600 ccm, enthält die höheren Alkohole, die Ester und das Furfurol. Zur Bestimmung der höheren Alkohole wird ein bestimmtes Volumen, etwa 100 ccm, des Destillates mit einer gesättigten NaCl-Lösung verdünnt, bis die Flüssigkeit ein spec. Gew. von 1,1 erlangt hat, mit 100 ccm

---

[1]) Landw. Vers.-Stat. 49, 173. — [2]) Compt. rend. 125, 114—116. — [3]) J. of the feder. Inst. of Brewing 3, 240; Monit. scientif. [4] 11, II, 910—911.

Tetrachlorkohlenstoff etwa viermal extrahirt, die Lösung abfiltrirt und nach dem Waschen mit Kochsalz- und Natriumsulfatlösung mittelst Kaliumdichromat und Schwefelsäure durch achtstündiges Kochen am Rückflufskühler oxydirt. Das Oxydationsproduct wird dann unter erneutem Zusatz von Wasser abdestillirt, bis ein Rückstand von etwa 5 ccm bleibt. Das Destillat wird zunächst mit Helianthin zum Nachweis geringer Mengen von Salzsäure, alsdann bei Gegenwart von Phenolphtaleïn mit $^1/_{10}$-Normal-Barytlösung zur Bestimmung der entstandenen organischen Säuren titrirt. Aus dem durch Eindampfen der Lösung gewonnenen Barytsalz kann man das Molekulargewicht der Säure berechnen und sie näher charakterisiren. — Zur Ermittelung der *Ester* wird eine Probe der alkoholischen Flüssigkeit mit $^1/_{10}$-Normal-Barytlösung und Phenolphtaleïn genau neutralisirt und dann durch Erhitzen mit 20 ccm dieser Barytlösung am Rückflufskühler, Titriren des nicht verbrauchten Alkalis die Verseifungszahl bestimmt und auf Aethylacetat berechnet. — Das *Furfurol* wird colorimetrisch in 10 ccm des Destillats mittelst einer Lösung von 1 ccm farblosem Anilin und 2 ccm Essigsäure durch Vergleichung mit einer Typlösung, die $^1/_2$ mg Furfurol pro Cubikcentimeter enthält, bestimmt. — Die *Aldehyde* liefsen sich nur qualitativ mittelst Rosanilindisulfat ermitteln. — Verschiedene englische Biere ergaben bei der Untersuchung folgende Zahlen:

	I	II	III	IV	V	VI
Höhere Alkohole, als Amylalkohol berechnet	0,25	0,130	0,140	0,084	0,070	0,051
Ester	0,036	0,044	0,012	0,037	0,024	0,021
Furfurol	0,002	0,0006	0,002	0,0018	0,0006	Spur
Aldehyde	Spur	Spur	starke Spur	starke Spur	Spur	—

Die Analyse VI bezieht sich auf einen Whisky. Von höheren Alkoholen enthielt Probe I hauptsächlich Propyl- und Amylalkohol, Probe II Butylalkohol, III Amyl- und Butylalkohol und V Amylalkohol. — Bei längerem Aufbewahren des Bieres vermehrt sich der Estergehalt bedeutend, der Gehalt an höheren Alkoholen wird trotz der langsamen, fortgesetzten Gährung, welche sich entwickelt, nicht gröfser als bei den frischen Bieren. — Bei höherer Gährungstemperatur stieg der Gehalt an höheren Alkoholen, und bei zwei von drei Versuchen damit parallel auch der Estergehalt. *Rh.*

Th. Schlösing[1]) untersuchte die Wirkung des Umrührens auf die *Gährung fester Körper*, wie z. B. auf die von Dünger. Seine Versuche zeigten, dafs ein Lüften ohne Umrühren auf den Gang der Gährung ohne Einflufs ist, während ein einfaches Umrühren ohne Lüften eine deutliche Wirkung auf die Gährung ausübt. *Wt.*

V. Omélianski. Sur un ferment de la cellulose[2]). — Form und Entwickelung eines *Bacillus*, der *Cellulosegährung* hervorruft, werden beschrieben. Bei Versuchen, zu denen Papier als Material diente, wurden folgende Gährungsproducte beobachtet: Kohlensäure, Wasserstoff, flüchtige Säuren, hauptsächlich Essigsäure und Buttersäure, Spuren von Valeriansäure, dann in Spuren ein höherer Alkohol. *Ld.*

Derselbe. Sur la fermentation cellulosique[3]). — Aus einem Versuche der Cellulosegährung, der 13 Monate dauerte und der quantitativ angestellt war, ergab sich, dafs bei dieser Zersetzung 70 Proc. der Cellulose als flüchtige Fettsäuren und 30 Proc. als gasförmige Producte (Kohlensäure und Wasserstoff) gefunden werden. Die bei der Cellulosegährung früher mehrfach beobachtete Bildung von Grubengas beruht auf der Anwesenheit eines anderen Bacillus. *Ld.*

H. von Feilitzen und B. Tollens[4]) stellten *Gährversuche mit Torf* an im Hinblick auf die neuerdings gemachten Vorschläge zur Verwerthung des in unseren Mooren reichlich vorhandenen Torfes als Material zur Alkoholbereitung, welche auf der Aufschliefsung des Torfes mit verdünnter Schwefelsäure und der Vergährung der so entstandenen Glycosen mit Hefe beruhen. Sie fanden, dafs der Torf bei der Aufschliefsung neben gährfähigen *Glycosen* auch ziemlich viel der Alkoholgährung nicht fähige *Pentosen* liefert, und dafs es nur die gebildeten *Hexosen* (Dextrose, Lävulose, Mannose und theilweise Galactose) sind, welche den Alkohol liefern, während die Pentosen unvergohren zurück bleiben. Es müssen deshalb die *Pentosane* des Torfes, welche nicht im Stande sind, gährungsfähige Glycosen zu liefern, bei den Versuchen, Spiritus aus Torf zu gewinnen, sehr berücksichtigt werden. Ferner ergab sich, dafs die am wenigsten zersetzten oberen Torfschichten mehr Alkohol liefern als die unteren, sehr dunkeln und an Kohlenstoff reicheren Schichten. Die Ausbeute an Alkohol betrug aus 100 kg trockenem Torf 62 bis 63 Liter Alkohol oder 4,92 bis 5 Proc. Alkohol. *Wt.*

---

[1]) Compt. rend. 125, 40. — [2]) Daselbst, S. 970—973. — [3]) Daselbst, S. 1131—1133. — [4]) Ber. 30, 2577.

O. Emmerling[1]) veröffentlichte *chemische und bacteriologische Untersuchungen über die Gährung frischen Grases.* Das von ihm untersuchte Gras besafs folgende Zusammensetzung: 26,40 Proc. Holzfaser, 1,86 Proc. Aetherextract, 11,80 Proc. Proteïn, 7,62 Proc. Asche und 52,32 Proc. stickstofffreie Extractstoffe. Das gegohrene Gras enthielt in 100 Thln. Trockensubstanz: 31,36 Proc. Holzfaser, 3,24 Proc. Aetherextract, 9,13 Proc. Proteïn, 8,14 Proc. Asche, 44,13 Proc. stickstofffreie Extractstoffe. Es waren demnach bei der Gährung des Grases die stickstofffreien Extractstoffe, also im Wesentlichen Kohlehydrate, und das Proteïn verringert und dadurch die Menge der übrigen Bestandtheile relativ vermehrt. Die Cellulose war nicht angegriffen worden. Die Höhe des ätherischen Auszuges hängt mit der Bildung organischer Säuren zusammen, er zeigte aufser dem bekannten Heugeruch noch einen stechend chlorartigen Geruch, welcher in dem Vorhandensein von *Chinon* seine Ursache hat. So merkwürdig das Auftreten von Chinon bei einem Gährprocefs erscheinen mag, so ist doch daran zu erinnern, dafs das Chinon aus einer ganzen Reihe von Pflanzenextracten durch oxydirende Processe gewonnen wird. Was die bacteriologische Untersuchung anlangt, so konnten in dem gegohrenen Grase Spuren von Schimmelpilzen, und zwar vorwiegend von Mucorarten, nachgewiesen werden; von Bacterien traten aufser dem Heubacillus, der sich meist in Sporen und Involutionsformen fand, Granulobacter, mehrere Coccenarten und recht häufig der durch sein Wachsthum so charakteristische Wurzelbacillus, Bacillus mycoïdes, auf, auf dessen Anwesenheit sowohl die Eiweifszersetzung wie auch die Säurebildung wenigstens zum Theil zu schieben ist. *Wt.*

O. Emmerling. Butylalkoholische Gährung[2]). — Nach den vergeblichen Versuchen, aus Kuhexcrementen den von Fitz beschriebenen Bacillus butylicus zu isoliren, gelang es Emmerling, diesen Gährungserreger aus Heu zu gewinnen. Durch wiederholte Impfungen in 5 proc. Glycerinlösung und Anstellung der anaeroben Culturen wurde dieser das Glycerin in Butylalkohol verwandelnde Bacillus in Reinculturen erhalten, welche den von Fitz beschriebenen ganz ähnlich waren. Aus 100 g Glycerin wurden 6,3 g reiner, normaler Butylalkohol erhalten, gleichzeitig entstand reichlich Buttersäure. Mit diesem Bacillus ist Granulobacter butylicum von Beyerinck nicht identisch, weil der letztere aus Stärke und Traubenzucker Butylalkohol erzeugt, was für den Fitz'schen Bacillus nicht der Fall ist. *Wr.*

---

[1]) Ber. 30, 1869. — [2]) Daselbst, S. 451—453.

J. Effront[1]) kommt in einer Studie über *Milchsäuregährung* zu folgenden Schlüssen: Der Nutzen der Milchsäuregährung ist nicht der antiseptischen Wirkung der Milchsäure zuzuschreiben. Die allgemeinen Bedingungen, unter welchen sich die Milchsäuregährung in der Industrie vollzieht (Concentration, Acidität des Mostes, niedere Gährtemperatur) beeinflussen den physiologischen Charakter der Hefen in merklicher Weise, und die unter diesen Bedingungen erzeugten Zellen sind durch ihre grofse Activität ausgezeichnet. Ueberhaupt hängt die Activität einer Hefe von dem Gährvermögen ab. Eine Hefe, welche unter solchen Verhältnissen gezüchtet wird, die nur ein schwaches Gährungsvermögen erzeugen, wird auch nur sehr wenig active Zellen liefern; wenn dagegen die Verhältnisse der Hefenproduction ungünstig sind, und das Verhältnifs zwischen dem verschwundenen Zucker und der gebildeten Hefe ein beträchtliches ist, zeigen die hierbei gebildeten Zellen eine um so gröfsere Activität, je höher das Gährvermögen war. Die Bedingungen, unter welchen sich in der Praxis die Milchsäuregährung vollzieht, sind für eine Fortpflanzung der Hefen nicht günstig, und die Activität der Hefen ist eine Folge dieser schwachen Fortpflanzung. Die Säuerung vollzieht sich in der Industrie bei einer Temperatur von 50°, und läfst sich die Wahl dieser Temperatur durch die Thatsache erklären, dafs unter diesen Verhältnissen sich eine Auslese des Ferments zu Gunsten einer Milchsäureart vollzieht, welche einer hohen Temperatur widersteht und fähig ist, eine schnellere Säuerung unter gleichzeitiger geringer Production an flüchtiger Säure zu bewirken. *Wt.*

F. Andreasch[2]) berichtete über *Gährungserscheinungen in Gerbflüssigkeiten.* Er wies in Gährflüssigkeiten das Vorkommen von alkoholischen Essigsäure- und Milchsäurefermenten nach. Von alkoholischen Fermenten fanden sich in den Gährflüssigkeiten: Saccharomyces pastorianus Hansen, Saccharomyces ellipsoides II Hansen, Saccharomyces apiculatus Rees, Saccharomyces ellipsoideus I Hansen und Saccharomyces acidi lactici Grotenfeldt. Von Essigsäurefermenten wurden gefunden: Bacterium aceti Hansen, Bacterium pasteurianum Hansen und Mycoderma; von Milchsäurefermenten: Bacillus acidi lactici Hueppe, Bacterium acidi lactici Grotenfeldt, Bacterium lactis acidi Marpmann, Bacillus XIX Adametz, Bacillus α Freudenreich, eine Milchsäuse bildende Tyrothrix Duclaux, ferner

[1]) Monit. scientif. [4] **11**, 70. — [2]) Chem. Soc. Ind. J. **16**, 52; siehe auch Der Gerber **21**, 506; **22**, 513.

folgende aus Gerbflüssigkeiten isolirte Bacterien: Milchsäurebacterium I und II, Milchsäurebacillus a und b, Milchsäuremikrococcus a. Im Weiteren ergab sich, dafs auch Propionsäure und Buttersäure in geringer Menge in Gerbflüssigkeiten gebildet werden. Zähe und klebrige Gährung von Gerbflüssigkeiten wird durch den Bacillus lactis viscosus Adametz, Bacillus viscosus Frankland und den Bacillus mesentericus Hueppe verursacht. Alle hier genannten Bacterien kommen entweder aus dem Wasser oder aus der Luft oder durch die Gerbstoffe in die Gerbflüssigkeiten. Folgende Organismen fanden sich auf Gerbrinden: Mikrococcus flavus liquefaciens, Mikrococcus versicolor, Bacillus ochraceus, der Kartoffelbacillus, verschiedene Arten von Sarcina, und einige Gelatine verflüssigende Bacterien. *Wt.*

C. Wehmer[1]) berichtete über *zwei weitere, freie Citronensäure bildende Pilze.* Er fand zunächst, dafs ein dem Citromyces habituell ähnlicher, von ihm[2]) früher schon morphologisch beschriebener Mycelpilz, das *Penicillium luteum*, ein Citronensäurebildner ist. Dieser Pilz hat mit anderen ihm physiologisch ähnlichen auch das gemein, dafs er mit Vorliebe selbst auf stark sauren Substraten spontan auftritt, so dafs man ihn fast jeder Zeit aus der Luft nach Wunsch auffangen kann. Er bildet Citronensäure aber nur in geringen Mengen. Sein Säuerungsvermögen ist recht variabel und bleibt nicht selten ganz aus, selbst wenn alle Bedingungen bis ins Einzelne die gleichen zu sein scheinen, was wohl mit einer schnellen Wiederzerstörung der gebildeten Säure zusammenhängt, da einmal etwas ältere Culturen des Pilzes stets ganz säurefrei sind und andererseits diese Pilzart Lösungen freier Citronensäure energisch und mit Vorliebe consumirt. Der vegetationskräftige, rasch wachsende Pilz ist chemisch auch dadurch interessant, dafs er neben dem grünen Farbstoff (in den Conidien) auch einen citronengelben (in Gestalt harziger Körnchenausscheidungen auf den Hyphen) und überdies einen dunkel blutrothen, die Culturflüssigkeit färbenden, erzeugt. Der zweite Citronensäure färbende Pilz ist *Mucor piriformis Fisch.*, dessen Säuerungsvermögen schon erheblicher ist wie das des eben genannten. Im Allgemeinen ist es aber unter den bisher gewählten Bedingungen auch noch nicht sehr bedeutend, und kommt hierzu noch das wenig ergiebige Wachsthum dieses Pilzes auf künstlichen Nährlösungen, so dafs die Zuckerumformung auf jeden Fall eine langsamere ist. Im Freien findet der Pilz sich sehr häufig auf den

[1]) Chemikerzeit. 20, 1022. — [2]) JB. f. 1893, S. 793, 2015.

Faulflecken reifen Obstes, zumal von Birnen, hier das unter der Erscheinung der Fäulnifs bekannte Absterben hervorrufend. Gegenüber dem oben genannten Pilze wurde bei dem Mucor piriformis Fisch. auch in sehr alten Culturen ein Wiederverschwinden der freien Säure nicht constatirt. Dagegen fand sich auch bei ihm wieder die Veränderlichkeit hinsichtlich des Säuerungsvermögens, welches in einzelnen Fällen von einander sonst gleich gestellten Culturversuchen ganz ausbleiben kann. Diese Erscheinung ist also nicht auf die besonderen Bedingungen, sondern auf den Pilz selbst (also das besondere Aussaatmaterial) zurückzuführen. Auch dieser Pilz hat noch eine andere, chemisch bemerkenswerthe Eigenschaft, die in seinem besonderen Verhalten auf gedämpftem Reis zum Ausdruck kommt. Er erzeugt nämlich, auf diesem cultivirt, einen aufserordentlich feinen, esterartigen Geruch und gleichzeitig gedeiht er da ungleich besser als auf Zuckerlösung oder Würze und entwickelt sich, den Reis im Innern durchsetzend, oberhalb zu umfangreichen Rasen. Dieses riechende Princip aus dem Reis zu isoliren, gelang nicht, auch konnte nicht festgestellt werden, in wie weit die Bouquetbildung mit der Säureerzeugung zusammenhängt. Nur so viel wurde constatirt, dafs die verzuckernde Wirkung des Pilzes auf Reisstärke (Diastasebildung) nicht ins Gewicht fällt. Der Reis wird durch den Pilz weder verflüssigt, noch sind zu den verschiedenen Zeiten seiner Vegetation in dem Reisauszuge nennenswerthe Mengen reducirender Substanzen vorhanden. Die Citronensäurebildung ist eng mit den Lebensvorgängen genannter Pilze verknüpft. Bei diesen Pilzen hängt die Lebensthätigkeit überhaupt vom Sauerstoffzutritt ab, so dafs Säuerung und Lebensprocefs nicht getrennt werden können. Die Säurebildung ist ein eng mit den anderen Stoffwechselprocessen verknüpfter Vorgang und tritt wohl in nahe Beziehung zu den im sogenannten Athmungsprocefs sich vollziehenden Umsetzungen. *Wt.*

J. Nishimura. Die Chemie der Soja-Saucen-Fabrikation [1]). — In Japan wird in Mengen von mehr als zwei Millionen Hektolitern jährlich Soja-Sauce fabricirt. Dieselbe wird aus Weizen (mitunter auch aus Gerste), der Soja-Bohne und einer Salzlösung in einem ein bis zwei Jahre, ja noch länger dauernden Procefs bereitet. Verfasser unterscheidet folgende vier Hauptstadien der Fabrikation: I. die Zubereitung des Weizens und der Soja-Bohne;

---

[1]) Imp. University, College of Agriculture, Bull. 3, 191—206; Ref.: Chem. Centr. 68, II, 817.

II. die Zubereitung der Soja-Koji; III. den Reifungsprocefs; IV. das Abpressen und Kochen. Verfasser beschreibt eingehend die einzelnen Processe, die er durch Analysen der verschiedenen Zwischen- und Endproducte noch näher erläutert. *Rh.*

C. Wehmer. Zur Bacteriologie und Chemie der Häringslake [1]). — Die salzreiche Häringslake enthält Mikroorganismen, vornehmlich einen Sprofspilz, *Salzhefe* vom Verfasser genannt. Dieselbe läfst sich leicht nach dem üblichen Verfahren in Reincultur gewinnen, besonders wenn man der Nährgelatine einige Procent Kochsalz zusetzt. Die Hefe scheint auf die endgültige Zusammensetzung der Häringslake, vielleicht auch auf den Geruch und Geschmack des Fisches nicht ganz ohne Einflufs zu sein. Da die Lake, aus der die Salzhefe, die Verfasser genauer beschreibt, isolirt wurde, ca. 23 bis 25 Proc. Kochsalz enthält, vermag sich die Hefe in ihr eventuell auch zu vermehren. An festen Stoffen enthielt die Lake 34 Proc. in 100 ccm, wovon 30,8 Proc. in Aether unlöslich waren. Die Herkunft der Hefe führt Verfasser auf das Meerwasser resp. auf den Fisch selbst zurück. Hinsichtlich der von ihr consumirten eigenartigen Nährstoffe stellt sich die Salzhefe der Kahmhefe (S. Mycoderma) an die Seite; ihr Substrat bietet keine Kohlehydrate, sondern fast ausschliefslich Substanzen fett- und eiweifsartigen Charakters, bezw. sonstige Stickstoffverbindungen; allerdings werden von beiden Hefen auch Kohlehydrate leicht verarbeitet. *Rh.*

Carl Th. Mörner. Ueber ein eigenthümliches Nahrungsmittel, nebst einigen Beobachtungen über darin angetroffene Fäulnifsbasen [2]). — Im nördlichen Schweden wird der *Gährströmling* in den Tonnen mit alter Strömlingslake und Wasser vergährt, wonach er einen unangenehmen Geruch und Geschmack bekommt, trotzdem aber von vielen gerne gegessen wird. Die bei der Gährung entweichenden Gase enthalten Kohlensäure, Schwefelwasserstoff und Methylmercaptan. Aufserdem wurden in diesem Nahrungsmittel folgende Stoffe gefunden: Bernsteinsäure, flüchtige Säuren aus der Fettreihe, freie feste Fettsäuren, Ammon, Methylamin, Dimethylamin, Trimethylamin, Cholin, Leucin, Aethylalkohol, Aceton. Die zwei letzten Stoffe in kleinen Mengen. Die typischen Fäulnifsstoffe, wie Indol, Skatol, Phenol, Putrescin und Cadaverin, wurden nicht gefunden. Die Reaction der Lake ist amphoter. *Wr.*

---

[1]) Centr. f. Bacter. u. Parasitenk. 3, II, 209—222; Ref.: Chem. Centr. 68, II, 48. — [2]) Zeitschr. physiol. Chem. 22, 514—521.

E. A. de Schweinitz und Marion Dorset. Einige Producte des Tuberkelbacillus [1]). — Verfasser isolirten aus Tuberkelbacillenculturen in der Schweinitz'schen Nährflüssigkeit, welche primäres Kaliumphosphat, primäres Ammoniumphosphat, Asparagin und Glycerin enthält, eine krystallisirte Säure der Formel $C_7H_{10}O_4$, welche der Teraconsäure zukommt. Verfasser nennen die Säure *Tuberculinsäure*. Dieselbe bildet nadelförmige oder prismatische Krystalle, leicht löslich in Alkohol, Aether und Wasser, die bei 161 bis 164° schmelzen. Die Säure giebt nicht die Biuretreaction, liefert optisch inactive Lösungen und mit Silbernitrat, Platinchlorid und Aetzbaryt keine Niederschläge. Aus Nährbouillonculturen liefs sich die Säure nicht isoliren, selbst wenn diese vorher mit der Säure geimpft waren. Die Säure besitzt eine die Temperatur herabsetzende, antitoxische Wirkung. So blieben tuberculöse Versuchsthiere bei einer Injection von 2 mg der Säure mehrere Wochen länger am Leben, doch ist die bactericide Wirkung der Säure nur schwach. Verfasser versuchten auch, das fiebererregende Princip der Tuberkelbacillenculturen zu isoliren. Die Krystalle der Tuberculinsäure fanden sich immer in der Culturflüssigkeit, nur in Spuren in den Keimen selbst, die sich in dem Nährmedium entwickelt hatten. Die Keime wurden kalt abfiltrirt, erst mit kaltem Wasser, dann mit heifsem Wasser extrahirt. Das Heifswasserextract enthielt ein Albuminoid, das die Tuberculinreaction bei tuberculösen Meerschweinchen bei wiederholten Injectionen gab. Ein auf diese Weise bereitetes Tuberculin reagirte vier- bis fünfmal hinter einander, während gewöhnliches Tuberculin schon beim zweiten Mal versagte. Danach scheint es, als ob mit der Entfernung des Fieber herabsetzenden Princips bis zu einem gewissen Mafse oder vielleicht bis zum völligen Verschwinden die Immunität gegenüber dem Fieber erregenden Princip viel langsamer erworben wird. Es gelang selbst bei Bacillen, die durch das Cultiviren abgeschwächt waren, daraus ein stark Fieber erregendes, Fieber abschwächendes und wahrscheinlich auch heilwirkendes Mittel zu erzeugen. *Rh.*

G. Bertrand. Recherches sur la laccase, nouveau ferment soluble, a propriétes oxydantes [2]). — Nach einer historischen Einleitung über ältere Beobachtungen betreffend Oxydationswirkungen, in welcher auch die Angabe von Yoshida [3]) erwähnt wird, dafs das Schwarzwerden des Milchsaftes von *Rhus vernicifera* auf der

---

[1]) Amer. Chem. Soc. J. **19**, 782—785; Ref.: Chem. Centr. **68**, II, 1188. — [2]) Ann. chim. phys. [7] **12**, 115—140. — [3]) Chem. Soc. J. **43**, 472.

Wirkung eines löslichen Fermentes beruht, theilt Bertrand mit, dafs er aus dem Milchsafte von *Rhus succedanea* ein lösliches *oxydirendes Ferment* abgeschieden habe, welches er *Laccase* nennt. Der Milchsaft enthält auch eine noch nicht näher untersuchte Substanz, *Laccol*, welches unter der Einwirkung der Laccase und des Sauerstoffs der Luft verharzt. Unter dem Einflusse der Laccase werden hauptsächlich aromatische Körper oxydirt und zwar jene am leichtesten, welche wenigstens zwei OH- oder NH_2-Gruppen und diese in der Ortho- oder Parastellung enthalten. Die Laccase ist im Pflanzenreiche sehr verbreitet. *Ld.*

Gab. Bertrand. Sur l'intervention du manganèse dans les oxydations provoquées par la laccase [1]). — Eine nähere Untersuchung der *Laccase* ergab, dass dieselbe Mangan enthält und zwar ungefähr 2,5 Proc. vom Gewichte der Asche. Durch fractionirte Fällung mit Alkohol konnten aus Pflanzensäften Präparate von verschiedenem Mangangehalt erhalten werden; die manganärmeren wirkten bedeutend langsamer oxydirend, als die manganreicheren und ein Zusatz einer, wenn auch nur geringen Quantität Mangan in Form eines Salzes erhöhte die Wirkung wesentlich. Das Mangan ist also für die physiologischen Vorgänge in den Organismen von grofser Bedeutung. *Ld.*

Gabriel Bertrand. Sur le pouvoir oxydant des sels manganeux et sur la constitution chimique de la laccase [2]). — *Mangansalze*, sowohl organischer, als anorganischer Säuren, vermögen bei Gegenwart von freiem Sauerstoff gewisse Körper, wie Hydrochinon, Pyrogallol, Paramidophenol, Guajakharz, zu oxydiren, d. h. den Sauerstoff auf sie zu übertragen. Die *Laccase*, sowie die *Oxydasen* überhaupt sind Verbindungen eiweifsartiger Substanzen mit Mangan, in denen das letztere das wirksame Element bei der Oxydation ist. *Ld.*

G. Guérin. Sur un composé organique, riche en manganèse retiré du tissu ligneux [3]). — Behandelt man Sägespäne von Buchenholz mit 1 proc. Kalilauge und säuert man das Filtrat mit verdünnter Salzsäure an, so entsteht ein flockiger Niederschlag, der nach dem Waschen und Trocknen folgende Zusammensetzung zeigte:

C	52,762 Proc.	S	0,666 Proc.
H	5,040 „	P	1,297 „
N	4,600 „	Mn	0,402 „

---

[1]) Bull. soc. chim. [3] 17, 619—624; Compt. rend. 124, 1032—1035. — [2]) Bull. soc. chim. [3] 17, 753—756; Compt. rend. 124, 1355—1358. — [3]) Compt. rend. 125, 311—312.

Alle unsere Waldbäume enthalten ähnliche Verbindungen, welche die Eigenschaften der Nucleïne zeigen; das Mangan scheint in dieser Form in allen Pflanzen enthalten zu sein. *Ld.*

J. de Rey-Pailhade. Existence du corps proteique prévu par M. G. Bertrand dans la constitution des oxydases [1]). — Das 1889 entdeckte *Philothion* [2]) besitzt die Eigenschaften des in der *Laccase* angenommenen Eiweifskörpers, es ist sehr verbreitet im Thierreiche, findet sich auch in den Keimen der Samen, nur in geringer Menge in den Geweben. Es ist ein kräftiges Reductionsmittel und spielt bei der Respiration der Gewebe eine wichtige Rolle. *Ld.*

P. Cazeneuve. Sur le ferment soluble oxydant de la casse des vins [3]). — Das *Brechen des Weines* wird durch ein lösliches oxydirendes Ferment verursacht, welches grofse Aehnlichkeit mit der *Laccase* hat. Dieses Ferment oxydirt die im Wein vorhandenen organischen Substanzen, wodurch Kohlensäure entsteht. Schweflige Säure zerstört das Ferment, Formol dagegen wirkt auf dasselbe nicht ein. *Ld.*

P. Cazeneuve. Sur quelques proprietés du ferment de la casse des vins [4]). — Die *Oenoxydase*, welche das Brechen des Weines verursacht, wird von concentrirtem Alkohol, wie viele andere Fermente, verändert, in verdünntem Alkohol dagegen hält sie sich lange unverändert, sie büfst, indem sie gewisse Bestandtheile des Weines oxydirt, allmählich ihre Wirksamkeit ein, durch schweflige Säure wird sie zerstört, Formol wirkt nicht auf sie ein; ein kräftiger Strom von Luft oder ozonisirte Luft ist ohne Einflufs auf ihre Wirkung. *Ld.*

J. Laborde [5]) berichtete über die *Absorption von Sauerstoff beim Brechen des Weines.* Nachdem er schon früher gezeigt, dafs der Niederschlag im Weine von einer oxydirenden Diastase, der *Oxydase*, herrührt, welche sich besonders bei der durch die parasitische Entwickelung von Botrytis cinerea hervorgerufenen Fäulnifs der Traube bildet, untersuchte er jetzt die Wirkung der Oxydase und fand, dafs in dem Niederschlage des Weines nicht allein der Farbstoff oxydirt, sondern auch gewisse Elemente des Weines einer wirklichen Verbrennung unterzogen werden. Das Verhältnifs der gebildeten Kohlensäure zum absorbirten Sauerstoff ist mit der Natur des Weines veränderlich. Bei

---

[1]) Bull. soc. chim. [3] 17/18, 756—757. — [2]) JB. f. 1889, S. 2776. — [3]) Bull. soc. chim. [3] 17, 529—535; Compt. rend. 124, 406—408. — [4]) Compt. rend. 124, 781—782. — [5]) Daselbst 125, 248.

sehr kranken Weinen ist die Kohlensäureentwickelung zu Anfang sehr stark und nimmt dann schneller ab, als wie die Absorption des Sauerstoffs. Eine gewisse Menge Oxydase kann nur eine bestimmte Menge Sauerstoff oxydiren. Betreffs der Wirkung der Wärme auf die niederschlagenden Weine ist es schwierig, einen bestimmten Temperaturgrad anzugeben, bei welchem die Oxydase alle Activität verliert. Eine Temperatur von 60° war noch nicht genügend, um ihre Activität vollständig zu zerstören; bei 65° nahm die Sauerstoffabsorption ab und bei 75° war sie die gleiche wie bei gesundem Wein. Endlich wurde noch nachgewiesen, dafs die unbestreitbare Wirksamkeit der schwefligen Säure auf den Niederschlag des Weines weder auf ihre leichte Oxydirbarkeit noch auf ihre die Eigenschaften der Oxydase zerstörende Wirkung zurückzuführen ist. *Wt.*

B. Gosio. Zur Frage, wodurch die Giftigkeit arsenhaltiger Tapeten bedingt wird[1]).

O. Emmerling. Bemerkung zu vorstehender Entgegnung des Herrn Gosio[2]). — Aus Emmerling's Publication[3]) geht hervor, dafs Mikroorganismen keine gasförmigen Arsenverbindungen aus den arsenhaltigen Tapeten bilden können. Gosio hat dagegen schon früher[4]) angegeben, dafs gewisse Schimmelpilze, namentlich *Penicillium brevicaule*, zur Bildung solcher gasförmigen Verbindungen beitragen können. Emmerling hält die Gosioschen Beobachtungen nicht für beweiskräftig. *Wr.*

Harvey W. Wiley. Soil ferments important in agriculture[5]). — Ein Vortrag, in welchem die Bedeutung der *Bodenfermente* für die Agricultur behandelt wird. — Die Einleitung bespricht die Rolle, welche die Fermente bei der Bildung der Ackererde aus den Gesteinen einerseits und bei der Präparation der Nährstoffe für die Pflanze andererseits spielen, dann folgt die Aufzählung der wichtigsten Fermente und ihrer Thätigkeit, als: nitrificirende Fermente, Ammoniak erzeugende Fermente, die den freien Stickstoff oxydirenden Fermente, endlich die für die Agricultur schädlichen (denitrificirenden) und die pathogenen Fermente. *Ld.*

Th. Schloesing. Contribution à l'étude de la nitrification dans les sols[6]). — Die Ursache, dafs in manchen Bodenarten die *Nitrification* und die durch Mikroben bedingte Oxydation der organischen Substanz sich langsamer vollzieht, als in anderen, liegt

[1]) Ber. 30, 1024—1026. — [2]) Daselbst, S. 1026. — [3]) JB. f. 1896, S. 1995. — [4]) Arch. ital. de Biol. 18, 2. — [5]) J. Frankl. Inst. 143, 293—308. — [6]) Compt. rend. 125, 824—827.

wesentlich an einem Wassermangel; wird die Wassermenge etwas vermehrt, so werden auch diese Processe gesteigert. *Ld.*

G. Ampola und E. Garino. Sulla denitrificazione[1]. — In den Fäces des Rindes wurde ein Bacillus aufgefunden, welcher, sowie der von Burri und Stutzer gefundene *Bacillus denitrificans* I und II, Salpetersäure bis zum Stickstoff reducirt; derselbe wird *Bacillus denitrificans agilis genannt.* *Ld.*

G. Ampola und E. Garino. Sulla denitrificazione[2]. — Durch Versuche wurde festgestellt, dafs ein Zusatz von Torf zum Dünger die denitrificirende Wirkung der Bacterien hindert; so lange die saure Reaction der Mischung anhält, nimmt diese Reaction sehr stark ab, oder wird die Mischung gar neutral, so tritt die denitrificirende Reactionswirkung auf. *Ld.*

P. P. Dehérain. La réduction des nitrates dans la terre arable[3]. — Die denitrificirenden Bacterien finden sich im Stalldünger, dieselben reduciren nur dann die Nitrate des Bodens, wenn sie in enormen Mengen vorhanden sind. Die in der Praxis in Betracht kommenden Mengen sind bedeutungslos, es ist daher die zur Verhütung eines Verlustes von Nitraten empfohlene Behandlung des Stalldüngers mit Schwefelsäure überflüssig. *Ld.*

C. Tanret. Action des nitrate, sulfate, chlorhydrate et phosphate d'ammoniaque sur l'aspergillus niger[4]. — Unter dem Einflusse der Ammonsalze der Salpetersäure, Schwefelsäure, Salzsäure und Phosphorsäure und einer Temperatur von 35 bis 40° lebt *Aspergillus niger* nur als Mycelium, unter diesen Verhältnissen werden die Säuren aus den genannten Ammonsalzen im freien Zustande abgeschieden, während das Ammoniak vom Aspergillus verzehrt wird; ferner findet sich in dem Mycelium Stärke vôr und zwar zum Theil in löslicher, zum Theil in unlöslicher Form, aber nicht als gewöhnliches Stärkekorn. Bietet man dem so cultivirten Aspergillus Racemo-Inosit dar, so verzehrt er ihn in der Wärme vollständig, ohne ihn vorher zu spalten, in der Kälte dagegen spaltet er ihn und zehrt zuerst den Rechts-Inosit auf. Wahrscheinlich verhalten sich die höheren Pflanzen den Salzen gegenüber so, wie dies vom Aspergillus in Bezug auf die Ammonsalze constatirt ist, es werden die Basen aufgenommen und die frei gewordenen Säuren ausgeschieden. *Ld.*

O. Emmerling. Die Zersetzung von Fibrin durch Strepto-

[1]) Gazz. chim. ital. 27, II, 197—206. — [2]) Accad. dei Lincei Rend. [5] 6, I, 120—122. — [3]) Compt. rend. 124, 269—273. — [4]) Bull. soc. chim. [3] 17, 914—921.

coccen[1]). — *Fibrin*, der Einwirkung von *Streptococcus longus Petruschky* bei 40° ausgesetzt, wurde zersetzt und lieferte folgende Producte: Tyrosin, Leucin, Bernsteinsäure, Essigsäure, Propionsäure, Buttersäure, Capronsäure, ein Propylpyridin, Ammoniak, Methylamin, Trimethylamin. Giftig wirkende Substanzen wurden in dem Gemenge der Zersetzungsproducte nicht aufgefunden. *Ld.*

Th. Pfeiffer, E. Franke, C. Götze und H. Thurmann. Beiträge zur Frage über die bei der Fäulnifs stickstoffhaltiger organischer Substanzen eintretenden Umsetzungen[2]). — Die mit Kuh- und Pferdedünger ausgeführten Versuche ergaben Folgendes: 1. Die Verluste an Stickstoff und organischer Substanz waren nicht bedeutend, sofern Luft in beschränktem Grade zu den gährenden Massen zutreten konnte. 2. Je mehr und je länger Luft durchgesaugt wurde, desto gröfser waren die Stickstoffverluste, sie betrugen im ungünstigsten Falle 42,6 Proc. Stetiges Absaugen der über dem Dünger lagernden Luft führt auch grofsen Stickstoffverlust herbei. 3. Die Wirkung der Conservirungsmittel war eine widerspruchsvolle. Bei ihrer Verwendung unter kräftiger Durchlüftung wurde der Stickstoffverlust weniger herabgemindert, als bei mäfsiger Durchlüftung ohne Anwendung der Conservirungsmittel. 4. Diese drei Punkte beweisen neuerdings, dafs die mechanische Pflege des Stallmistes wichtiger ist, als die Verwendung chemischer Conservirungsmittel. 5. Bei 32 bis 34° sind die Stickstoffverluste nicht wesentlich gröfser geworden, als bei Zimmertemperatur. 6. Unter Umständen kann der Stickstoff als solcher entweichen, das war bei den meisten Versuchen der Fall und zwar sind auf diese Weise bis zu 42,6 Proc. Stickstoff verloren gegangen. 7. Die Verluste an Ammoniak waren bei künstlicher Wärmezufuhr resp. unter Zusatz von Aetzkalk relativ gering. 8. Die Entbindung des elementaren Stickstoffs kann erfolgen: a) durch Denitrification, b) durch Oxydation des Ammoniaks. 9. Die Denitrification kann auch bei Luftzutritt erfolgen. 10. Durch kurze Einwirkung von 2 Proc. Aetzkalk auf frischen Pferdekoth wurde dessen denitrificirender Einflufs aufgehoben; Zusätze von 3 Proc. kohlensaurem Kalk resp. 0,5 Proc. Schwefelsäure blieben dagegen erfolglos. 11. Die Oxydation des Ammoniaks unter Freiwerden von Stickstoff erfolgt wahrscheinlich unter Mitwirkung von Mikroorganismen. 12. Die Oxydation des Ammoniaks wird durch eine zur Bindung genügende Menge von Superphosphat verhindert, geringere Mengen des letzteren haben keine entsprechende Ver-

[1]) Ber. 30, 1863—1868. — [2]) Landw. Vers.-Stat. 48, 189—245.

minderung der Verluste an elementarem Stickstoff erzielt. In der Praxis der Stallmistconservirung verlaufen die Oxydationsvorgänge sicher weniger energisch, als bei den angestellten Versuchen, daher steht die beobachtete günstige Wirkung geringer Mengen von Superphosphat mit den Versuchsergebnissen nicht nothwendig in Widerspruch. 13. Zusatz von Aetzkalk resp. kohlensaurem Kalk zu gährenden Dungmassen hat bei Zimmertemperatur wahrscheinlich durch Abtödtung der Mikroorganismen die Entbindung elementaren Stickstoffs aufgehoben; der erzielte Vortheil überwog den Nachtheil durch Ammoniakverlust. 14. Die günstigen Resultate bei Anwendung von verschiedenen Kalkpräparaten veranlassen folgende Erwägungen: a) die Verwendung von Kalk bei Anlage von Salpeterplantagen wird auf die dadurch bedingte Beförderung der Nitrification zurückgeführt. Ist man zu dieser Annahme berechtigt? b) Durchschichtung des Stallmistes mit Aetzkalk resp. Mergel scheint das Entweichen elementaren Stickstoffs mit zu verhüten; stärkerer Verflüchtigung von Ammoniak könnte vielleicht durch Bedecken des Düngers mit Erde entgegen gearbeitet werden. 15. Die ammoniakalische Gährung wurde bei den Versuchen durch grofse Mengen von Aetzkalk resp. Superphosphat nicht vermindert, vielmehr meist gesteigert, durch 1 Proc. Schwefelsäure wurde sie nur wenig herabgedrückt. *Ld.*

W. Kühn. Sur un nouveau procédé de stérilisation par la chaleur sous pression [1]). — Die bisher angewendeten Mittel zur Sterilisirung von Flüssigkeiten durch Wärme geben wohl gute Resultate insofern, als die Keime zerstört werden, aber sie führen im Allgemeinen eine sehr merkliche Aenderung der organoleptischen Eigenschaften herbei, einen „Kochgeschmack", der hinreicht, die Anwendung der Wärme als Conservirungsmittel für Nahrungsmittel unmöglich zu machen. Bisweilen kann man diesen Kochgeschmack vermeiden, wenn man sich des Sauerstoffs als Schutzmittel bedient, z. B. bei Weinen. Verfasser schlägt vor, die betreffenden Flüssigkeiten in vollen, geschlossenen Gefäfsen zu erhitzen, welche stark genug sind, um den Druck der Ausdehnung der sie erfüllenden Flüssigkeit auszuhalten. Dieser Druck wächst viel schneller als derjenige des Dampfes, so dafs die Flüssigkeit sowohl in der Wärme als auch beim Abkühlen stets unter dem Einflusse von erhöhten Drucken bleibt. Verfasser hat sein Verfahren erprobt bei: Wasser, Mineralwässern, Bier, Milch, Weinen, Rebenmost, Spirituosen etc. Diese Flüssigkeiten zeigten

[1]) Compt. rend. **124**, 470—471.

den gleichen Gehalt an Gasen vor und nach dem Erhitzen; die so behandelten Moste gährten nach der Operation ebenso gut wie vor derselben, nur war es nöthig, etwas Hefe zuzusetzen. Man kann also auf diesem Wege Traubenmoste durch reine Hefen ohne Kochgeschmack zur Vergährung bringen. *Mt.*

Th. Bokorny. Notizen über die fäulnifswidrige Kraft einiger Substanzen [1]). — Zu den einzelnen Versuchen, die das Verhalten der verschiedensten chemischen Substanzen zur Fäulnifs darthun sollten, wurden $^{1}/_{2}$ proc. Lösungen von Hühnereiweifs oder Pepton, mit 0,1 Proc. Dikaliumphosphat, 0,02 Proc. Magnesiumsulfat und einer Spur Chlorcalcium versetzt, mit Fäulnifsbacterien inficirt und nach Zusatz des zu prüfenden Giftes mehrere Tage im Brütofen stehen gelassen. *I. Organische Verbindungen. Nitroderivate.* In 0,1 proc. Lösung von Nitroglycerin gehen Infusorien, Spirogyren u. s. w. binnen drei Tagen nicht zu Grunde; Hefe vermehrt sich darin bei Gegenwart von Nährstoffen; in 0,01 proc. Lösung vermag Hefe noch Zucker zu vergähren; Hefe und andere Pilze scheinen sogar das Nitroglycerin zu verbrauchen. In 0,02 proc. Lösung ging die Fäulnifs ungehindert vor sich, in 0,05 proc. Lösung wurde sie nur verlangsamt. — Pikrinsäure tödtet in 0,5 proc. Lösung Spirogyren binnen einer viertel Stunde, in 0,1 proc. binnen einer halben Stunde, in 0,05 bis 0,01 proc. binnen 24 Stunden. Nach Knop ist Pikrinsäure auch für höhere Pflanzen, wie Mais, sehr schädlich. 0,02 Proc. beeinflufst die Fäulnifs nicht, 0,1 Proc. tödtet die Fäulnifsbacterien. — o-Nitrotoluol, 0,2 Proc. war wirkungslos. — p-Nitrotoluol ist giftiger, als die o-Verbindung, 0,02 Proc. hebt die Fäulnifs auf, 0,1 Proc. verzögert die Spaltpilzbildung. — *Halogenderivate.* o- und p-Bromtoluol tödten zu 0,02 Proc. Algen und Infusorien binnen 12 Stunden, zu 0,005 binnen 36 Stunden; Fäulnifs wird durch 0,02 Proc. verzögert. Toluol tödtet erst nach 48 Stunden in 0,02 proc. Lösung Algen und Infusorien. — Dichloressigsäure zeigte, wie Essigsäure, in neutralisirter 0,1 proc. Lösung fast gar keine Wirkung, während der Eintritt von Chloratomen in das Molekül Methan, beispielsweise im Methylchlorid, Chloroform, die Giftigkeit (wenigstens gegen höhere Thiere) steigert. — o- und p-Phenylendiaminchlorhydrat, 0,1 Proc., tödten binnen 24 Stunden alle Organismen, doch ist in diesem Falle die o-Verbindung die giftigere, sie wirkt schon in 0,005 proc. Lösung. Jedoch werden Fäulnifsbacterien weder von der o- noch von der p-Verbindung in 0,02 proc. Lösung ver-

[1]) Zeitschr. angew. Chem. 1897, S. 336—344.

nichtet. — *Amidoverbindungen.* Toluidin. 0,1 Proc. der p-Verbindung tödtet in neutralisirter Lösung Algen und Infusorien in 24 Stunden, die o-Verbindung ist weniger schädlich; freies Toluidin, besonders die p-Verbindung, bewirkt schon bei 0,1 Proc. nach zwei Stunden Granulation des Plasmas. Fäulnifspilze werden durch eine 0,02 proc. Lösung von o- und p-Toluidin nicht getödtet. — o- und p-Anisidin. 0,1 Proc. wirkte nicht sehr nachtheilig. — Dimethyltoluidin tödtet in neutralisirter 0,1 proc. Lösung Algen und Infusorien binnen 12 Stunden. — Nitranilin scheint zu 0,1 Proc. niederen Organismen nicht sehr schädlich zu sein, ja, bildet sogar in dieser Lösung eine gute Stickstoffquelle für Hefe und Schimmelpilze. — *Aldehyde.* Formaldehyd. 0,001 Proc. ist wirkungslos auf Fäulnifs, 0,01 Proc. unterdrückt dieselbe. — Benzaldehyd ist nach Kitasato und Weyl ein starkes Gift für Spaltpilze. — Paraldehyd. 0,002 Proc. tödtet Algen in 24 Stunden. — o- und p-Oxybenzaldehyd. 0,1 Proc. wirkt schädlich auf Algen. 0,02 Proc. der p-Verbindung ist wirkungslos auf Fäulnifs, 0,02 Proc. der o-Verbindung verhindert dieselbe völlig, erst bei Verdünnung auf 0,005 Proc. hört die Giftwirkung der o-Verbindung auf. Da o- und p-Oxybenzoësäuren auch zu 0,05 Proc. unwirksam sind, ist die starke Giftigkeit des o-Oxybenzaldehyds vor allem seiner Aldehydgruppe zuzuschreiben. — Aethylaldehyd. 0,02 Proc. tödtet Vaucherien und Conferven binnen 24 Stunden; Spirogyren und Cladophoren scheinen etwas resistenter zu sein. 0,02 Proc. beeinflufst Fäulnifs nicht, wohl aber 0,1 Proc. In Verdünnung von 0,02 Proc. kann Aethylaldehyd als Kohlenstoffquelle für Schimmelpilze dienen. Bei 0,1 Proc. zeigten sich erst nach drei Wochen Schimmelflocken, offenbar erst, nachdem sich 1 Thl. des Aldehyds zu Essigsäure oxydirt hatte. Bei 0,01 Proc. trat nach neun Tagen eine Bacterientrübung ein. — *Phenole.* Carbolsäure. Bei 0,1 Proc. sind Spirogyren noch nach drei Tagen am Leben; Fäulnifs wird durch 0,1 Proc. nur gehemmt. — o- und p-Kresol scheinen in 0,02 proc. Lösung Fäulnifs zu verzögern. — Xylenol, $C_6H_3(CH_3)_2OH$, verzögert, besonders als p-Verbindung, zu 0,02 Proc. ziemlich stark die Fäulnifs. — *II. Unorganische Stoffe.* Kupfervitriol. 0,005 Proc. tödtet binnen 24 Stunden alle Organismen. 0,002 Proc. vernichtet innerhalb zwei Tagen Cladophora, Spirogyra, Conferva, Vaucheria, Infusorien, Räderthierchen, Würmer und Insectenlarven. 0,001 Proc. hindert jede Fäulnifs. — Sublimat. 0,005 Proc. tödtet Cladophoren, Paramaecien und Vorticellen binnen sechs Stunden, 0,002 Proc. binnen zwei Tagen. Die Grenze der fäulnifswidrigen Wirkung des Sublimates liegt zwischen 0,001 und 0,0002 Proc. — Silber-

nitrat. 0,01 Proc. tödtet alle Organismen in 18 Stunden, 0,002 Proc. in zwei Tagen; sogar in der Lösung 1 : 1 000 000 starben viele Pflanzen und Thiere innerhalb 24 Stunden. Fäulnifs wird bereits durch 0,0002 Proc. verhindert. — Zinkvitriol. 0,01 Proc. tödtet Cladophora und Infusorien binnen 18 Stunden; Insecten blieben unbeeinflufst; Fäulnifs wurde selbst durch 0,1 Proc. nicht gänzlich gehindert. — Bleiacetat. 0,01 Proc. tödtete binnen 18 Stunden nur theilweise Cladophoren, Vaucherien, Diatomeen, Infusorien, Würmer und Insectenlarven; 0,1 Proc. hebt Fäulnifs nicht auf. Bleinitrat. 0,1 Proc. verzögert nur Fäulnifs. — Cadmiumsulfat. In 0,01 proc. Lösung blieben Algen und Wasserthierchen 18 Stunden lang ganz intact; es ist also weniger giftig als Zinksulfat. Umgekehrt hemmt nach Richet bei Milchsäurebacillen 0,015 Proc. die Gährthätigkeit, während 0,1 Proc. Zinksulfat nicht schädlich wirkt. Für Fäulnifsorganismen ist Cadmiumsulfat giftiger, als Zinksulfat; schon 0,02 Proc. verhindert Fäulnifs. — Eisenvitriol. Algen (Spirogyren) können stundenlang in 0,1 proc. Lösung leben. Fäulnifs wird durch 0,1 Proc. verhindert. — Fluorwasserstoff. 0,01 Proc. hindert Fäulnifs. Fluornatrium ist für Fäulnifsbacterien weniger schädlich als Fluorkalium. 0,02 Proc. Fluorkalium entwickelte hauptsächlich eine Hefevegetation, 0,1 Proc. Fluornatrium hemmt jedes Pilz- und Hefenwachsthum. — Fluorammonium war selbst zu 0,1 Proc. wirkungslos auf Fäulnifs. — Fluorbaryum verhinderte zu 0,3 Proc. jede Pilzvegetation. — Aluminiumfluorid wirkte ebenso bei 0,1 Proc. Die Fäulnifs verhinderten ferner 0,03 Proc. Fluorcalcium, 0,06 Proc. Eisenfluorid und 0,05 Proc. Magnesiumfluorid; diese stärkere antiseptische Wirkung der Fluoride des Magnesiums, der Schwermetalle etc. hängt vielleicht mit der leichteren Spaltbarkeit dieser Verbindungen und der Bildung der so giftigen, freien Fluorwasserstoffsäure zusammen. *Rh.*

Th. Bokorny. Notizen über die fäulnifswidrige Kraft einiger Substanzen [1]). — Kaliumpermanganat. 0,1 Proc. tödtet binnen einer Stunde Cladophora, Spirogyra, Infusorien etc. unter Braunfärbung des Plasmas; in 0,01 proc. Lösung starben in 36 Stunden sämmtliche Algen; die Infusorien blieben lebend. Bei Verdünnung 1 : 100 000 scheint die Giftwirkung aufzuhören, bei 1 : 50 000 trat nach sechs Stunden schon etwas Giftwirkung ein. Durch 0,002 Proc. wurde Fäulnifs verhütet, durch 0,001 Proc. verzögert. Das Kaliumpermanganat darf daher zu den stärksten Antiseptica gerechnet werden. — Schweflige Säure. Für Fäulnifsbacterien ist die freie

[1]) Zeitschr. angew. Chem. 1897, S. 364—366.

Säure ein heftiges Gift. In 0,1 proc. Lösung starben Spirogyren, Zygnemen und Infusorien binnen zwei Stunden, in 0,05 proc. Lösung binnen 24 Stunden, in 0,01 proc. binnen wenigen Tagen. 0,01 Proc. wirkt noch fäulnifswidrig. Die secundären Salze der schwefligen Säure sind weit weniger giftig als die primären. — Selenige Säure. 0,1 Proc. tödtet Spirogyren und Zygnemen in drei Stunden, 0,01 Proc. beeinträchtigt nicht die Fäulnifsbacterien. Neutralisirte selenige Säure (selenigsaures Kalium) ist nur ein schwaches Gift. — Chlorlösung, 1:10000, tödtet Algen und Infusorien binnen einer Stunde unter Bleichung und Contraction des Zellinhaltes. 1:100000 wirkt ebenfalls noch tödtend. — In Bromlösung, 1:10000, sterben Algen, Infusorien etc. binnen wenigen Stunden; 1:50000 war unwirksam. — Freies Jod wirkt, 1:10000, ebenfalls tödtend auf Algen und Infusorien; in Lösung 1:100000 fanden sich nach 24 Stunden noch lebende Algen vor. Hefe wird durch Chlor und Jod bei 1:10000 getödtet; Brom unterdrückt bei 1:10000 weder das Wachsthum noch die Gährthätigkeit der Hefe, Chlor desgleichen bei 1:50000. Bei einer Verdünnung von 1:100000 wirkt freies Chlor nicht mehr schädlich auf Fäulnifsbacterien. — Von allen untersuchten Substanzen zeigten die Silbersalze die stärkste antiseptische Kraft; auch Sublimat und Aldehyde sind stark giftig, während die bei höheren Thieren so furchtbar wirkenden Alkaloide, wie Strychnin, für Fäulnifsbacterien nur schwache Gifte sind. *Rh.*

R. A. Cripps. Ueber den Einflufs der Borsäure auf die Thätigkeit der Verdauungsfermente [1]). — Verfasser hat die Einwirkung von Borsäure auf die digestive Wirkung von 1. stärkelösenden Fermenten (Malzaufgufs und Speichel), 2. proteolytischen Fermenten (Pepsin und Zymin), 3. Milchgerinnungsferment (Chymosin) studirt. Einen ungünstigen Einflufs selbst gröfserer Mengen von Borsäure, als zur Präservirung von Nahrungsmitteln erforderlich, konnte Verfasser in keinem Falle constatiren, doch macht Verfasser selbst noch darauf aufmerksam, dafs festgestellt werden mufs, inwieweit die in den Kreislauf aufgenommene Borsäure schädlich wirkt. Unter diesem Vorbehalt betrachtet Verfasser die Conservirung von Nahrungsmitteln durch Borsäure nicht als Fälschung. *Rh.*

Henry Crookes. Experiments on the action of permanganate of potash and acetic acid on the bacteria in raw Thames water [2]). — Je 250 ccm des unfiltrirten Themsewassers, das im

[1]) Analyst 22, 182—187; Ref.: Chem. Centr. 68, II, 500—501. — [2]) Chem. News 75, 171—172.

Cubikcentimeter 2040 bis 12400 Keime enthielt, wurden mit je 10 ccm einer bestimmten Kaliumpermanganatlösung versetzt, und es wurde festgestellt, wie viel Keime zurückblieben, nachdem das Wasser 15, 30 und 60 Minuten mit dem Permanganat vermischt gestanden hatte, ehe 0,5 ccm davon mit 10 ccm Nährgelatine vermischt auf Platten gegossen und in den Brutofen gebracht wurden. Der gleiche Versuch wurde auch mit Permanganatlösung gemacht, die durch Essigsäure schwach angesäuert war, und mit einer durch Natronlauge alkalisch gemachten Lösung. Ferner wurden auch Versuche über den Einfluſs wechselnder Mengen Permanganat bei gleicher (15 Minuten) Zeitdauer der Einwirkung angestellt, deren Resultate aus folgender Tabelle ersichtlich sind:

Cubikcentimeter n-$KMnO_4$-Lösung zu 250 ccm Wasser	Zeitdauer	Zurückgebliebene Keime in Procenten		
		Neutrale Lösung	Saure Lösung	Alkalische Lösung
10 ccm	15 Min.	8,5	5,7	8,7
10 „	30 „	6,1	4,4	3,9
10 „	60 „	0,9	2,7	2,8
5 „	15 „	6,7	24,5	30,0
10 „	15 „	4,9	6,0	17,5
20 „	15 „	1,0	3,7	3,5

Danach ist die Wirkung des Permanganats am stärksten in neutraler, am schwächsten in alkalischer Lösung, wie es sich am besten bei der 15 Minuten langen Einwirkung von 5 ccm Permanganat äuſsert. — In gleicher Weise stellte Verfasser die Wirkung von Essigsäure auf die Bacterien des Themsewassers fest. Eine 1 proc. Essigsäure zeigte nur sehr geringe Wirkung; von einer 50 proc. Essigsäure bewirkte innerhalb 15 Minuten bei 250 ccm Wasser 1 ccm eine Abnahme der Keime auf 37,9 Proc., 5 ccm auf 1,5 und 10 ccm auf 0. Eine 10 proc. Essigsäure verhielt sich folgendermaſsen:

	Zurückgebliebene Keime		
	nach 10 Min.	nach 30 Min.	nach 60 Min.
5 ccm zu 250 ccm Wasser .	41,8 Proc.	22,2 Proc.	13,0 Proc.
10 „ „ 250 „ „ .	24,3	18,1	13,4

Danach hat die Zeitdauer der Einwirkung einen verhältniſsmäſsig gröſseren Einfluſs, als die Menge der Säure. *Rh.*

Faserstoffe. Färbeprocesse.

M. Béraud und A. Lautmann in Paris. Neues Verfahren zum Färben thierischer und pflanzlicher Fasern. Franz. Pat. Nr. 260094 [1]). — Um das Beizen und *Färben der Fasern* mit Tannin (Gerbstoffextracten) und Metallsalzen (Kupfer-, Kobalt-, Nickel-, Chrom-, Eisen- und Mangansalzen) in einem Bade zu ermöglichen, soll dem letzteren so viel einer Säure (Schwefelsäure) zugesetzt werden, dafs die Bildung des unlöslichen Metalltannats gerade verhindert wird. So wird beispielsweise für 10 kg Waare ein Bad mit 2 kg Tanninextract von 20° Bé, 400 g Schwefelsäure und 400 g Kupfersulfat angesetzt. *Sd.*

C. H. Böhringer Sohn in Nieder-Ingelheim. Herstellung von Lösungen künstlicher und natürlicher Farbstoffe in Milchsäure und Milchsäurederivaten. Franz. Pat. Nr. 259959 [2]). — Viele in Wasser unlösliche Farbstoffe (Induline, Indigo u. s. w.) lösen sich leicht in *Milchsäure*, *Acetylmilchsäure* und in gewissen *Aethern der Milchsäure* (Aethylmilchsäure) auf. Diese Lösungen sollen sich insbesondere für den Druck auf Baumwolle und Wolle, sowie für die Seidenfärberei eignen. *Sd.*

Ch. Gafsmann und Société chimique des usines du Rhône anciennement Gilliard, P. Monnet et Cartier in Lyon. Neuerung in der Verwendung unlöslicher Theerfarben im Druck. Franz. Pat. Nr. 265607 [3]). — Die schwer löslichen oder unlöslichen basischen und schwach sauren (phenolartigen) Theerfarbstoffe können dadurch für die Druckerei nutzbar gemacht werden, dafs sie in gewissen Lösungsmitteln (Phenol, Kresole, die Aether dieser Phenole, Holztheeröle, Kreosot, aromatische Amine und deren Alkylderivate, Glycerin, dessen Ester, Aethylweinsäure, Lävulinsäure und Amylalkohol) gelöst und verdickt auf die Waare aufgedruckt werden. Durch Dämpfen wird die Farbe entwickelt; gegebenen Falles folgt dann noch ein Fixirbad in Brechweinsteinlösung und eine Seifoperation. Um das Auswaschen der als Lösungsmittel benutzten Amine zu erleichtern, kann das Gewebe in ganz verdünnter Salzsäure gespült werden. *Sd.*

Elektro Water Proofing and Dye Fixing Company in New-York. Fixiren von Farbstoffen. Engl. Pat. Nr. 8318 vom 21. April 1896 [4]). — Die Faserstoffe, Baumwolle, Wolle oder Seide, werden in den Lösungen natürlicher Farbstoffe (Campêcheholz,

---

[1]) Färberzeit. 8, 288—289. — [2]) Chemikerzeit. 21, 898. — [3]) Daselbst, S. 879. — [4]) Daselbst, S. 812.

Krapp, Gelbholz, Limaholz) getränkt oder mit diesen Lösungen bedruckt und dann der Wirkung eines durch den Stoff gehenden elektrischen Stromes in der Art unterworfen, dafs die Anoden (Aluminium, Zink, Blei, Kupfer, Eisen oder Messing) und die Kathoden (Kohle), aus Platten bestehend, auf den Stoff geprefst werden. Durch den elektrischen Strom werden dann die Lacke der angewendeten Farbstoffe gebildet. *Sd.*

Fortschritte auf dem Gebiete der Baumwollgarnfärberei [1]. — Dieser Bericht enthält hauptsächlich die Besprechung der Verwendung gewisser *Farbstoffe (Alizarinblau F, Paranitranilinroth, Echtschwarz B, Katigenschwarzbraun, Diaminogen B, Dianilschwarz, Benzochromschwarz, Diamintiefschwarz, Diaminogen-Diaminazoblau)* in der Baumwollgarnfärberei. Hervorgehoben sei nur, dafs man Baumwollgarn nach dem Färben mit essigsaurem Kalk, dann mit Seife und endlich mit Weinsäure oder Essigsäure behandelt und direct ohne zu waschen trocknet, damit die Baumwolle einen krachenden, knirschenden Griff wie Seide erhält. *Sd.*

Mac-Kenzie. Verbesserungen in der Herstellung von Lacken oder Combinationen der organischen oder anorganischen Farbstoffe, welche in Wasser unlöslich sind. Franz. Pat. Nr. 254037 [2]. — Man löst oder suspendirt in der Flüssigkeit die den Lacken zu Grunde liegenden Substanzen, wie Chromsäure, Alizarin, Cochenille und läfst einen elektrischen Strom unter Benutzung von Elektroden solcher Metalle, welche mit den Farbstoffen die Lacke bilden sollen, durchstreichen. Der Strom soll 10 Volts haben; die Elektroden sollen eine grofse Oberfläche besitzen und ziemlich nahe stehen. *Sd.*

Compagnie Parisienne de Couleurs d'Aniline in Paris. Erzeugung echter Tannin-Antimonlacke mit Polyazofarbstoffen und basischen Safraninazofarbstoffen auf vegetabilischen Fasern. Franz. Pat. Nr. 264092 [3]. — Polyazofarbstoffe, welche als Componente Amidoammoniumbasen oder Amidobenzylamine erhalten, ferner basische Safraninazofarbstoffe gehen nach dem üblichen Auffärben auf vegetabilische Fasern bei Behandlung mit Tannin und Antimonsalzen in echte *Tannin-Antimonlacke* über. *Sd.*

Neue Augsburger Kattunfabrik in Augsburg. Verwendung von Phenolen, Aminen und aromatischen Kohlenwasserstoffen beim Färben und Bedrucken von Pflanzenfasern als theilweiser oder vollständiger Ersatz der Seife und als Ersatz bezw.

---

[1] Chemikerzeit. 21, Rep. 52—53. — [2] Monit. scientif. [4] 11, 49. — [3] Chemikerzeit. 21, 780.

[illegible] beizen beim Präpariren der Faser für die [illegible]rei. Russ. Priv. vom 11. Februar 1897[1]). — Ein [illegible] insbesondere durch Phenol oder Kresol in der [illegible] bedingt ein besseres Reinhalten der Waare und ein [illegible] Weifs. Desgleichen fallen die Farben (mit Alizarin u. s. w.) [illegible] und mit Phenol präparirtem Stoff reiner aus, als dies [illegible] Zusatz von Phenol der Fall ist. Für Wolle eignet sich dieses Verfahren weniger gut als für Baumwolle und Leinen. *Sd.*

A. Lidow. Der Einflufs des Alizarinöls auf die Schattirungen der Lackfarben[2]). — Aus Ricinusöl hergestelltes *Alizarinöl* wurde theils mit Chlorgas, theils mit dem aus Bleinitrat entwickelten Gasgemisch, oder mit einer Lösung von Jod in Jodkaliumlösung behandelt. Es wurden hierbei die Halogene bezw. die Stickstoffsauerstoffverbindungen aufgenommen. Mit den so behandelten Oelen wurden Vergleichsfärbungen angestellt, welche für die verschiedenen Oele verschiedene Farbenabstufungen ergaben. Daraus wurde geschlossen, dafs das Oel beim Färben eine chemische Rolle spielt. *Sd.*

R. J. Flintoff. Die Fixation von Farbstoffen mit Albumin[3]). — Versuche, verschiedene *Druckfarben* unter Beimischung von *Albumin* zu drucken, ergaben, dafs diese Beimischung eine Zunahme der Intensität und der Lebhaftigkeit der Farben (auch Alizarinfarben) bedingt. Die Ursache dieser Erscheinung ist sowohl in der gröfseren Reflexion der Lichtstrahlen, als auch in der Thatsache zu suchen, dafs diese Farben den Farbstoff mehr auf der Oberfläche der Fasern festhalten. Auch die Opakheit der Farben spielt hier eine Rolle. *Sd.*

F. Reisz. Erzeugung echter Färbungen auf der Faser durch Oxydation organischer Farbstoffe mit primären Amidogruppen während des Färbens oder Aufdruckens. D. R.-P. Nr. 88475[4]). — Die Farbstoffe mit primären Amidogruppen werden mit dem Oxydationsmittel auf die Faser gebracht, nach den beim Anilinschwarz üblichen Verfahren. Es entstehen so dem Anilinschwarz verwandte, dunkle bis tiefschwarze *Farbstoffe* von grofser Solidität. Paraphenylenblau liefert so grau- bis schwarzblaue, Paraphenylenviolett blau- bis schwarzviolette, Indophenin graue bis schwarze, Phosphin catechubraune bis schwarzbraune und Paraamidobenzolazo-α-naphtylamin rothbraune Färbungen. Als Oxydationsmittel

---

[1]) Chemikerzeit. 21, 671. — [2]) Zeitschr. angew. Chem. 1897, S. 64—66. — [3]) Chem. Soc. Ind. J. 16, 109—110. — [4]) Zeitschr. angew. Chem. 1896, S. 706.

werden angegeben: Unlösliche Chromate, Metallsuperoxyde, Chlorate der Alkalien unter Salmiakzusatz oder mit Metallsalzen (Kupfer, Vanadin) u. s. w. *Sd.*

F. Breinl und C. Hanofsky. Verhalten der Baumwolle und Schafwolle gegen Chlormagnesium- und Chloraluminiumlösungen [1]). — Um einem gemachten Einwande zu begegnen, wurde in Fortsetzung früherer Versuche [2]) die Aufnahmefähigkeit der Baumwolle und Schafwolle für Chlormagnesium- und Chloraluminiumlösungen geprüft und gefunden, dafs die Schafwolle unter sonst gleichen Bedingungen auch aus kalten Lösungen der genannten Chloride fast genau dieselbe Menge von diesen Salzen aufnimmt, wie die Baumwolle. Letztere Faser nimmt hierbei die normalen Salze auf; während jedoch Schafwolle gegenüber Magnesiumchlorid dasselbe Verhalten wie Baumwolle zeigt, nimmt sie aus Aluminiumchloridlösung etwas mehr Säure und etwas weniger Aluminium auf, als dem normalen Salze entspricht. *Sd.*

Compagnie Parisienne de Couleurs d'Aniline in Paris. Chloriren von Wolle. Franz. Pat. Nr. 267004 [3]). — Feuchte Wolle wird mit einer bestimmten Menge Chlorgas in einem geschlossenen Raume behandelt. Das Chlor wird mit steigendem Feuchtigkeitsgehalt der Waare immer leichter absorbirt, wobei Wärme entwickelt und Salzsäure frei wird. Die Wolle hat hierdurch die Walkfähigkeit verloren, besitzt jedoch keinen gelblichen Ton, zeigt erhöhte Affinität gegenüber Farbstoffen und hat, ohne in ihrer Festigkeit zu leiden, einen seideartigen Griff und Glanz angenommen. Druckt man vor dem Chloriren auf den Stoff eine hygroskopische Substanz (Chlorcalcium, Chlormagnesium, Chlorzink) oder einen nach dem Trocknen schwer benetzbaren Körper (essigsaure Thonerde), so kann man durch die Behandlung mit Chlorgas verschiedene Effecte erzielen. *Sd.*

O. P. Amend. Eine neue Chrombeize für animalische Fasern [4]). — Die neue *Beize* ist eine verdünnte Auflösung von Chromsäure. Wolle entzieht dieser Beize schon bei gewöhnlicher Temperatur die Säure unter Bildung einer Chromsäureverbindung, welche in einem Bade von Disulfiten vollständig zu einer Chromoxydhydratverbindung reducirt wird. Die Chromsäureverbindung der Wolle entwickelt in einem Anilinbade ein tiefes Anilinschwarz. Die neue Beizmethode verursacht keine Schwächung der Faser und keinen Substanzverlust. *Sd.*

---

[1]) Chemikerzeit. **21**, 563—564. — [2]) JB. f. 1892, S. 2910. — [3]) Chemikerzeit. **21**, 987. — [4]) Chem. Soc. Ind. J. **16**, 895—897.

Compagnie Parisienne de Couleurs d'Aniline in Paris. Einbad-Beiz- und Färbeverfahren für Wolle. Franz. Pat. Nr. 261 307 [1]). — Die Wolle wird mit 2 Proc. Kaliumdichromat, 3,5 Proc. Milchsäure (50 proc.) und 1 Proc. Schwefelsäure (66° Bé.) so lange gekocht, bis das Beizbad wasserklar ist (1 bis 1½ Stunden). Nach dem eventuellen Abstumpfen der Säure mit Ammoniak wird der Farbstoff zugegeben. Nach dem Färben wird die Flotte abgelassen. Zum Färben von Schwarz auf 25 kg Kammgarn wird das Bad mit 500 g Kaliumdichromat, 900 g Milchsäure und 250 g Schwefelsäure bestellt, die gereinigte und genetzte Waare bei 70° eingetragen und 1½ Stunden nahe dem Siedepunkte gebeizt. Dann färbt man heifs mit 1125 g Chromotrop 2 B, 100 g Alizaringelb S und 1250 g Essigsäure (50 proc.) eine Stunde lang. *Sd.*

P. Fuchs. Die Milchsäure und ihre Verwendung in der Wollfärberei [2]). — Der Ersatz des Weinsteins bei der Chrombeize für Wolle durch die billigere *Milchsäure* bietet nur dann einen wesentlichen Vortheil, wenn gleichzeitig so viel Schwefelsäure zugesetzt wird, als dem Kaliumdichromat, dem Kalkgehalt des Wassers und den in der Wolle noch vorkommenden Alkalirückständen (der Wollwäsche) entspricht. Unter diesen Umständen findet eine vollständige Ausnutzung des Chromkalis statt, und nach der Beizoperation findet sich in der Flüssigkeit nur Kaliumsulfat. Diese Beize hat aber den Nachtheil, sehr rasch zu wirken, weshalb bei dichteren Stoffen ein ungenügendes Eindringen der Beize und ein Ueberladen der äufseren Partien des Stoffes mit Chromoxyd stattfindet. Deshalb schlägt Fuchs die Verwendung der sauren milchsauren Salze, besonders des *Kaliumbilactates (Lactolin)*, in Gegenwart oder Abwesenheit von Schwefelsäure vor. Ohne Schwefelsäurezusatz werden bei Verwendung von 2 Thln. Lactolin (50 proc. Lösung) auf 1 Thl. Chromkali etwa 80 Proc. des letzteren ausgenutzt. *Sd.*

Gilet. Die Theorie des Färbens [3]). — Ein in der Association belge des chimistes am 21. November 1897 gehaltener Vortrag, welcher die bekannten Anschauungen über den Vorgang beim Färben der verschiedenen Textilfasern mit sauren und basischen Farbstoffen wiedergiebt. *Sd.*

A. Reychler. Beitrag zum Studium der Vorgänge beim Färben [4]). — Mehrere Male mit kaltem Wasser gewaschene Wolle wurde fünf Stunden mit Wasser gekocht. Die Flüssigkeit reagirte

[1]) Chemikerzeit. 21, 382. — [2]) Färberzeit. 8, 133—135. — [3]) Chemikerzeit. 21, 1004. — [4]) Bull. soc. chim. [3] 17, 449—455.

dann neutral gegen Lackmus und Phenolphtaleïn, wurde jedoch mit Nefsler's Reagens gebräunt. Durch Destillation konnte eine alkalische Flüssigkeit erhalten werden, welche sich (nach der Analyse des Platindoppelsalzes) als Ammoniaklösung erwies. Es wird demnach von der Wolle schon an heifses Wasser Ammoniak abgegeben [1]). Aus zahlreichen Versuchen über das elektrische Leitungsvermögen von Wasser, sehr verdünnter Salzsäure und Farbstofflösungen, welche mit Wolle bei verschiedenen Temperaturen und in verschiedenen Zeiten in Berührung waren, geht hervor, dafs die Farbbase mit der Wolle in Verbindung tritt (wahrscheinlich unter Wasserabspaltung), dafs ferner die Säure die mit Wasser allein ausgezogenen Basen absättigt, und im Verlaufe der Färbeoperation der Wolle noch so viel Basen entzieht, als zu ihrer Neutralisation erforderlich sind. *Sd.*

E. Bentz u. F. J. Farrell. Notiz zur Theorie des Färbens [2]). — Wolle und Seide wurden mit salpetriger Säure diazotirt und mit Azofarbstoffcomponenten vereinigt. Die entstandenen Färbungen verschwanden bei der Behandlung mit Zinnchlorür und es entstand eine Faser, welche alle Färbeeigenschaften der ursprünglichen Wolle bezw. Seide besafs. Wurde Wolle und Seide diazotirt und dann die Diazogruppe mit den bekannten Mitteln eliminirt, so wurden Fasern erhalten, welche sich mit den sauren Farbstoffen ebenso färben liefsen wie die ursprünglichen. Es ist demnach wahrscheinlich, dafs die in den animalischen Fasern enthaltene Amidogruppe bei der Färberei mit sauren Farbstoffen keine wesentliche Rolle spielt. *Sd.*

Thomas Wardle u. J. Carter Bell. Ueber die Verfälschung der Seide durch Beschwerung [3]). — Es gelingt, Seide bis auf das Zehnfache ihres ursprünglichen Gewichtes zu beschweren. Hauptsächlich werden Zinnsalze dazu benutzt. Zinnchlorid giebt beispielsweise mit den Gerbstoffen, namentlich des Catechus, und dem Fibroin der Seide eine unlösliche Verbindung. Behandelt man die Seide mit Ferrisulfat und Ferrocyankalium, so kann sie noch mehr Fremdstoffe aufnehmen, doch läfst sich eine solche Seide nur in Schwarz herstellen. Eine mit Pinksalz beschwerte Seide läfst sich beliebig färben. Die Seide kommt dann zuerst in das Pinksalzbad, dann in die Seife, die aber auch noch durch Natriumphosphat und durch Wasserglas ersetzt wird. Dadurch wird das Gewicht der Seide vermehrt, vor Allem aber ihr Volumen

---

[1]) E. Knecht, JB. f. 1888, S. 2863 f.; f. 1889, S. 2844. — [2]) Chem. Soc. Ind. J. 16, 405—406. — [3]) Daselbst, S. 297—303; Ref.: Chem. Centr. 68, II, 78.

vergrößert, und gelingt es nicht, das Beschwerungsmittel, das mit der Seide chemisch verbunden ist, durch das Auge, Gefühl oder den Geschmack direct nachzuweisen. Am Lichte tritt schnell Zersetzung ein und das Gewebe zerfällt. Sehr stark beschwerte Seide brennt beim Erhitzen nicht, sondern verkohlt und hinterläßt schließlich ein Skelett von Zinnsäure, das wie ein Glühstrumpf die Bunsenflamme leuchtend macht. *Rh.*

F. Knapp. Die wissenschaftlichen Anschauungen über die Gerbeprocesse in ihrer Entwickelung [1]). — Das Leder ist nicht als chemische Verbindung der thierischen Haut mit dem Gerbstoff anzusehen. Durch die Flächenanziehung, die von der Faser ausgeübt wird, wird der Gerbstoff fixirt; hierdurch wird eine Umhüllung bewirkt und verhindert letztere ein Zusammentrocknen der Fasern, so daß ein geschmeidiges Leder sich bildet, während die Häute sonst beim Lagern eine hornartige Masse bilden. Das Gerben ist als physikalischer Proceß zu betrachten. Bei der Sämischgerberei ist das Umhüllungsproduct ein Product, das sich aus dem zur Tränkung des Leders benutzten Thran durch den Luftsauerstoff bildet. Die Weißgerberei schließlich beruht auf Fixirung von aufquellbaren Verbindungen von Thonerde mit dem Kleber des Mehls, den Eiweißstoffen des Eigelbes und dem Oel des Eigelbes; weitere Zusätze von Kartoffelmehl und Kochsalz erleichtern nur die Operation. Die Mürbheit, das „Verbranntsein" des Leders rührt von vorhandenen krystallinischen Stoffen (Gyps etc.), welche die Faser umhüllen und brüchig machen, her. An Stelle der althergebrachten Gerbemittel hat man Aluminium-, Eisenoxyd- und Chromoxydverbindungen, für Mehl und Eigelb Blut und Harn versucht, doch ist in der Praxis nur das Chromleder eingebürgert. *Tr.*

Cerych. Anreicherung von Gerbstoffbrühen und Extracten durch Elektrosmose, bezw. Reinigung derselben: 1. von elektrolytisch nicht fällbaren, basischen Bestandtheilen; 2. von Mineralsäuren; 3. von letzteren, wenn sie in Form von Salzen behufs Entfärbung zugesetzt werden. D. R.-P. Nr. 95187 [2]). — Ad 1. In fließendem, leitend gemachtem Wasser befindet sich eine alkalibeständige Kathode (aus C oder Cu u. s. w.) und durch Diaphragma getrennt in Gerbstofflösung zweckmäßig eine Kohlenanode. Nach Stromschluß wird der Kathodenraum sofort alkalisch, enthält Kalkhydrat und unlösliche Metalloxydhydrate in Flocken, jedoch

[1]) Festschr. d. Techn. Hochsch. z. Naturf.-Versamml. 1897, S. 155—166; Chem. Centr. 68, II, 1124. — [2]) Zeitschr. Elektrochem. 4, 261—262.

keine Spur Gerbstoff. Dieser wird bei nicht zu hoch gespannten Strömen nicht nachweisbar zersetzt. Das Verfahren ist auf alle aus Rinden, Hölzern, Pflanzen, Blättern, Wurzeln u. s. w. gewonnenen Brühen und Extracte anwendbar. Eichenholzbrühe wird z. B. durch die Anodenkammern (eines nach Art der Osmogènes construirten Apparates) nach dem Princip des Gegenstroms bezw. des Wassers der Kathodenräume getrieben. Gleiche Volumina Wasser und Brühe pro Zeiteinheit, 8 Volt Spannung, Pergamentdiaphragma. Eine Ampèrestunde erhöht hier pro Liter Brühe von 2,5° Bé. den Gerbstoffgehalt um 6 Proc. auf 100 g Trockensubstanz. Auf letztere bezogen weist die Brühe nach der Behandlung überhaupt 5 bis 10 Proc. Gerbstoff mehr als vorher auf, je nach Stromintensität und Einwirkungsdauer, mit welcher bis zu einer gewissen Grenze die Gerbstoffanreicherung auch sonst wächst. — Abgeändert wird das Verfahren hinsichtlich 2. (s. oben), indem die Elektrolyse in einer, zwischen den Elektroden befindlichen, porösen Mittelzelle, mit Wasser an der Anode, Extract an der Kathode empfohlen wird. — Hinsichtlich 3. sind, besonders bei schon decolorirten Extracten, Kathode und Anode von Wasser umspült, der Extract befindet sich aber ohne Elektroden zwischen den beiden Wasserkammern. *Sch.*

Thierchemie.

Ernst Overton. Ueber die osmotischen Eigenschaften der Zelle in ihrer Bedeutung für die Toxikologie und Pharmakologie [1]). — Verschiedene Gifte und Medicamente dringen in die lebenden Zellen mit verschiedener Intensität hinein, wodurch sogenannte Wahlwirkung zu Stande kommt. Im Falle der Salze überwiegt oft die Wirkung der einen Componente so sehr, dafs die Wirkung der anderen praktisch nicht in Betracht kommt. In einer grofsen Reihe von Versuchen mit den pflanzlichen und thierischen Zellen hat sich Overton mit der Lösung folgender Fragen befafst. Ob die Wahlwirkung dadurch bedingt wird, dafs das Gift resp. Medicament allein oder vorwiegend nur von derjenigen Zellart aufgenommen werden kann, welche in ihren Functionen verändert wird? Ob die Aufnahme durch einen rein osmotischen Vorgang bewirkt wird, oder ob dieselbe durch ein actives Eingreifen der Zelle geschieht? *Methode.* Man bestimmt, bei welcher Concentration von gewisser bekannter, in die Zelle nicht ein-

[1]) Zeitschr. physik. Chem. 22, 189—209.

dringender Verbindung, z. B. von Rohrzucker, eine eben beginnende Plasmolyse eingeleitet wird. Diese Concentration wird die plasmolytische Grenzlösung genannt. Man bereitet dann eine osmotisch äquivalente Lösung des geprüften Körpers und beobachtet die Schnelligkeit des Eindringens desselben in den Protoplast. Im Falle, dafs der untersuchte Körper auf die Zelle giftig wirkt, fügt man zur plasmolytischen Grenzlösung der bekannten Verbindung eine sehr kleine, noch nicht giftig wirkende Menge des Körpers hinzu und beobachtet, ob und wie stark die Plasmolyse zunimmt. Mehrere Tausend nach dieser Methode ausgeführte Versuche haben gezeigt, dafs die verschiedensten Pflanzenzellen im Wesentlichen in ihren osmotischen Eigenschaften übereinstimmen, und dafs die Fähigkeit einer gelösten Verbindung, in den Protoplast einzudringen, von der chemischen Constitution derselben abhängt. So hat sich ergeben, dafs alle Verbindungen, welche schon in mäfsig verdünnter Lösung zum gröfsten Theil in die Ionen zerfallen sind, nicht merklich in den Protoplast eindringen, so lange die Grenzschichten des Protoplasts unbeschädigt sind. Unter den schlechten Leitern zeigte sich, dafs bei organischen Verbindungen nur die Anwesenheit bestimmter Atomgruppen mafsgebend ist. Bei den sauerstoffhaltigen organischen Verbindungen kommt vor Allem die Bindungsweise des Sauerstoffs in Betracht. Nach der Gröfse des verzögernden Einflusses kann man die wichtigsten wirksamen Atomgruppen in folgender Reihenfolge ordnen: 1. Die Amidosäuregruppe. 2. (Die Carboxylgruppe.) 3. Die Säureamidgruppe. 4. Die alkoholische Hydroxylgruppe. 5. Die Aldehydgruppe. — Die Säureamidgruppe wirkt viel schwächer als die Amidosäuregruppe. Die Untersuchung des Einflusses der Carboxylgruppe ist schwer wegen der schädlichen Wirkung der Säuren auf die meisten Zellen. Die Ketogruppe, die Dialkyloxyde, die Nitrilgruppe, die Lactonbildung u. s. f. üben einen sehr schwachen Einflufs aus. Keine Wirkung üben Halogene, Estergruppen, Blausäure und Borsäure aus. Die nach etwas abweichenden Methoden untersuchten thierischen Zellen verhalten sich im Allgemeinen in Bezug auf die chemische Constitution der untersuchten Körper so wie die Pflanzenzellen. — Wo die osmometrische Methode versagte, benutzte man für gewisse Verbindungen ein anderes Verfahren, welches auf der Fähigkeit dieser Verbindungen beruht, mit dem in vielen Pflanzenzellen befindlichen Gerbstoff Niederschläge zu bilden. So bewirkt eine ca. $^1/_2$ pro Mille Lösung von Coffeïn in den Spirogyrazellen einen Niederschlag in Form von kleinsten,

glänzenden Tröpfchen, welche in gröfsere Tropfen verschmelzen. Wenn man darauf die Zellen in eine concentrirtere Lösung bringt, so entsteht ein neuer Niederschlag in Form von kleinsten Tröpfchen, die wieder in gröfsere verschmelzen u. s. w. Wenn man die Zellen in immer verdünntere Lösung bringt, so wird der Niederschlag immer kleiner und verschwindet schliefslich vollständig. Diese Erscheinungen beruhen auf dem Zustande der hydrolytischen Dissociation der Gerbstoff-Coffeïn-Verbindung. Nach dem Eindringen des Coffeïns in die Zelle befindet sich darin ein Niederschlag von gerbsaurem Coffeïn, gelöstes gerbsaures Coffeïn, hydrolytisch abgespaltenes Coffeïn und freie Gerbsäure. Wenn man die Zelle in eine concentrirtere Coffeïnlösung bringt, so wird die hydrolytische Spaltung theilweise aufgehoben und entsteht ein neuer Niederschlag. Aehnliche Resultate erhält man mit Ammoniak, mit den Aminen und Alkaloiden. Die Ammoniumbasen, wie auch Kali- und Natronlauge dringen in die Zelle nicht hinein. Das Pyridin, das Chinolin, das Piperidin, die sauerstofffreien Alkaloide dringen in die Zellen rasch. Das Verhalten der sauerstoffhaltigen Alkaloide hängt von der Bindung der Sauerstoffatome ab. Das Thebaïn dringt schneller als das Codeïn, und dieses schneller als das Morphin ein. Das Ecgonin dringt in die Zelle nicht, das Cocaïn dagegen dringt sehr rasch ein. Das Atropin, Tropin, Strychnin und Brucin gehen in den Protoplasten sehr rasch über. Alle diese leicht eindringenden Alkaloide sind schon in grofser Verdünnung auch für Pflanzenzellen sehr giftig. — „Der ganze Gang der Vergiftungs- und Entgiftungserscheinungen (nach Ueberführung in reines Wasser) spricht dafür, dafs: ganz ähnlich wie im Zellsaft eine unvollständig verlaufende Reaction zwischen Gerbstoff und Alkaloid vor sich geht, die bei Erhöhung der Concentration der Lösung fortschreitet, bei Erniedrigung derselben rückwärts geht, so stellt sich auch im Protoplasma eine ganz analoge Reaction ein zwischen dem Alkaloid und einem Bestandtheil des Protoplasmas." — Viele Gifte und Arzneimittel, wie Kalisalze, Ammoniumbasen, Baryumsalze u. m. a. gelangen in die Zellen auf dem osmotischen Wege nicht und ihre Aufnahme kann nur durch die besondere Thätigkeit der Zellen bewirkt werden. *Wr.*

O. Loew. Ueber die osmotischen Eigenschaften der Zelle in ihrer Bedeutung für die Toxikologie und Pharmakologie [1]). — Eine Kritik des unter gleichem Titel erschienenen Aufsatzes von

[1]) Chemikerzeit. 21, 667.

Ernst Overton[1]), in welcher diesem vor Allem vorgeworfen wird, dafs er die vorhandene Literatur nicht berücksichtigt hat *Ld.*

Berthelot. Glucogenèse et thermogenèse dans l'economie[2]). — Aus einer ternären Verbindung, die aus Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff besteht, bildet sich Zucker neben Wasser und Kohlensäure durch Sauerstoffwirkung nach folgender Gleichung:

$$x\,Ca\,Hb\,Oc + y\,O = z\,C_6H_{12}O_6 + u\,CO_2 + v\,H_2O.$$

Wird der Kohlenstoff vollständig zu Kohlensäure verbrannt, so ist $z = 0$, wird er dagegen vollständig in Zucker umgewandelt, so ist $u = 0$. In diesen beiden Fällen erfolgt die Oxydation des Stearins nach folgenden Gleichungen:

$$(1)\quad C_{57}H_{110}O_6 + 81^1/_2\,O_2 = 57\,CO_2 + 55\,H_2O,$$
$$(2)\quad C_{57}H_{110}O_6 + 24^1/_2\,O_2 + 2\,H_2O = 9^1/_2\,C_6H_{12}O_6.$$

Nach der ersten Gleichung braucht 1 g Stearin 2,93 g Sauerstoff und liefert 2,508 g Kohlensäure und 0,99 g Wasser; nach der zweiten Gleichung braucht 1 g Stearin 0,881 g Sauerstoff und 0,04 g Wasser und liefert 1,921 g Glycose. Das Volumenverhältnifs zwischen verbrauchtem Sauerstoff und erzeugter Kohlensäure ist nach (1) 0,7, nach (2) 0. Wenn nur das Glycerin des Stearins in Zucker verwandelt wird, so geschieht dies nach folgender Gleichung:

$$2\,C_{57}H_{110}O_6 + 157\,O_2 = C_6H_{12}O_6 + 108\,CO_2 + 104\,H_2O.$$

Bei den Winterschläfern verschwindet Fett, der Zucker vermehrt sich, die Kohlensäurebildung ist herabgesetzt, es scheint demnach, dafs die Zersetzungsvorgänge sich der Gleichung (2) nähern, aber es ist bis jetzt noch nicht jene Zunahme des Zuckers nachgewiesen, die der verschwundenen Fettmenge entspricht. Die bei der Verbrennung von 1 g Stearin nach (1) gebildete Wärme beträgt 9,6 Cal., nach Gleichung (2) 2,4 Cal., der entstandene Zucker würde bei der vollständigen Verbrennung noch 7,2 Cal. liefern. Für je 1 g aufgenommenen Sauerstoffs wurden nach Gleichung (1) 3,28 Cal., nach Gleichung (2) 1,4 Cal. gebildet, 1 g Kohlendioxyd, das nach Gleichung (2) entsteht, entspricht 3,4 Cal. Die Oxydation des Zuckers kann im Organismus auf einmal oder in mehreren Phasen vor sich gehen und danach wird auch der Quotient $\frac{CO_2}{O}$ verschieden sein; die Kenntnifs desselben lehrt daher nichts Sicheres über die thierische Wärme; auch die Oxydation des Stearins kann stufenweise erfolgen, dabei werden ver-

[1]) Vorstehendes Referat. — [2]) Ann. chim. phys. [7] 11, 555—574.

schiedene Wärmemengen entwickelt, ohne daſs sich der Quotient $\frac{CO_2}{O}$ ändert. Wenn Eiweiſs im Organismus oxydirt wird, so geht ungefähr ein Achtel des Kohlenstoffs als Harnstoff weg, sieben Achtel werden zu Kohlensäure verbrannt, für 1 g Albumin werden dann ungefähr 4,6 Cal. entwickelt; wenn aber bei der Oxydation Harnstoff und Zucker entstehen, so werden nur 0,3 Cal. entwickelt; im ersten Falle ist $\frac{CO_2}{O} = 0,9$, im zweiten Falle = 0. Für die Beurtheilung der Wärmebildung durch Oxydation der Fette und Eiweiſskörper im Organismus genügt nicht die Kenntniſs des Quotienten $\frac{CO_2}{O}$, man muſs auch die Producte der Oxydation und Zersetzung kennen und überdies ist auch darauf Rücksicht zu nehmen, daſs der Sauerstoff nicht frei, sondern als Oxyhämoglobin gegeben ist. *Ld.*

Ad. Oswald. Ueber den Jodgehalt der Schilddrüsen[1]). — Bei dem von Baumann angewandten Verfahren zur Jodbestimmung wird mit Rücksicht auf die Beobachtung, daſs kleine Mengen (bis zu 0,2 mg) Jod beim Schmelzen der organischen Substanz mit Natron und Salpeter im Silbertiegel als Jodsilber verloren gehen, ein Nickeltiegel benutzt. *Bl.*

W. Howald. Vorkommen und Nachweis von Jod in den Haaren[2]). — In den Haaren von Menschen, welche unter normalen Verhältnissen leben und keine Jod- oder Brompräparate einnehmen, kommen keine nachweisbaren Mengen Jod oder Brom vor. Dagegen tritt rasch nach der Aufnahme der gewöhnlichen Dosen von Jodkalium Jod (von Bromkalium Brom) in den Haaren auf und verschwindet nach dem Aussetzen der Medicamente wieder nach mehrmaligem Schneiden. Das als anorganische Verbindung eingeführte Jod wird dabei sehr wahrscheinlich in eine organische übergeführt und lagert sich mehr in dem während der Jodkaliumcur wachsenden Theile, als in dem schon vorher bestehenden (Haarspitze) ab. *Ld.*

Dioscoride Vitali. Ueber die Gegenwart organisch gebundenen Chlors im normalen Harn[3]). — Die Frage, ob der normale Harn organisch gebundenes Chlor enthält, wurde bejahend entschieden. Normaler Harn wurde mit Aetzbaryt alkalisch gemacht, das Filtrat mit Kohlensäure vom Baryt befreit, wieder

---

[1]) Zeitschr. physiol. Chem. 23, 265—277. — [2]) Daselbst, S. 209—225. — [3]) Boll. chim. farm. 36, 289—294; Chem. Centr. 68, II, 44.

filtrirt, concentrirt, dann mit Silbernitrat gefällt, aus dem Filtrat das überschüssige Silber mit Schwefelwasserstoff gefällt, nach Entfernung des Schwefelwasserstoffs Soda und Salpeter zugesetzt, eingedampft und der Rückstand geglüht. Die Lösung des geglühten Rückstandes gab mit Silbernitrat einen in Salpetersäure unlöslichen Niederschlag, der sich bei genauer Untersuchung als Chlorsilber erwies. *Ld.*

L. Jolly. Contribution à l'histoire biologique des phosphates[1]). — Um zu beweisen, dafs ein Theil der *Phosphate* in den *Geweben* fest gebunden ist, wurden Schnitte vom Muskelgewebe und vom Rückenmark zuerst mit verdünnter Essigsäure lange extrahirt, sodann mit einer Lösung von Molybdänsäure in Salpetersäure behandelt. Immer zeigte sich Phosphorsäurereaction, woraus geschlossen wird, dafs die Phosphate mit den stickstoffhaltigen organischen Verbindungen innig vereinigt sind. *Ld.*

Jul. Stoklasa. Zur Kenntnifs des Phosphors in der Frauen- und Kuhmilch[2]). — Untersuchungen über den *Lecithingehalt* ergaben, dafs 1 Liter *Kuhmilch* 0,9 bis 1,13 g, 1 Liter *Frauenmilch* 1,7 bis 1,86 g Lecithin enthält. In der Frauenmilch sind demnach 35 Proc., in der Kuhmilch 5 Proc. des Gesammtgehaltes an P_2O_5 als Lecithin enthalten. Es besteht also auch in dieser Beziehung ein grofser Unterschied zwischen Frauen- und Kuhmilch und es kann die erstere durch letztere nicht ersetzt werden. Zwischen der Milch und den Samenembryonen einiger Pflanzen besteht in Bezug auf die phosphorhaltigen organischen Stoffe eine bemerkenswerthe Analogie. *Ld.*

M. Siegfried. Zur Kenntnifs des Phosphors in der Frauen- und Kuhmilch[3]). — Siegfried weist darauf hin, dafs in der Frauenmilch der gesammte oder fast gesammte Phosphor organisch gebunden ist, namentlich als Caseïn- und Nucleonphosphor. Da Nucleon mit Kalk in Verbindung kommt und in dieser Form löslich ist, so ist der Nucleonkalk der Frauenmilch zur Assimilation mehr geeignet als der anorganische Kalk der Kuhmilch. *Wr.*

L. Giunti. Sull' ossidabilità dell' acido ossalico nell' organismo dei mammiferi e degli uccelli[4]). — Versuche am Menschen, am Hund und am Huhn, bei denen Oxalsäure oder oxalsaures Natrium per os, subcutan oder durch eine Fistel beigebracht wurde, haben ergeben, dafs die Oxalsäure im Organismus der Säugethiere zum gröfsten Theile oxydirt wird, dafs diese Oxy-

---

[1]) Compt. rend. **125**, 538—539. — [2]) Zeitschr. physiol. Chem. **23**, 343—346. — [3]) Daselbst **22**, 575—578. — [4]) Ann. chim. farm. **26**, 433—442.

dation jedoch im Organismus der Vögel nicht stattfindet. Dieses Resultat weicht von dem ab, welches Pohl[1]) bei seinen Versuchen erhielt. *Ld.*

A. Desgrez und M. Nicloux. Sur la décomposition du chloroforme dans l'organisme[2]). — Das Chloroform zersetzt sich schon bei gewöhnlicher Temperatur in alkalischer wässeriger Lösung unter Bildung von Kohlenoxyd; es sollte geprüft werden, ob diese Zersetzung auch in dem alkalischen Blute des lebenden Organismus erfolge. Versuche mit dem Blute chloroformirter Hunde haben ergeben, dafs dieses Blut eine kleine Menge Kohlenoxyd enthält; im Mittel wurden für 100 ccm Blut 0,52 ccm Kohlenoxyd gefunden. Demnach könnten bei einer zwei Stunden dauernden Chloroformnarkose im Blute eines Menschen von 65 kg Körpergewicht 26 ccm Kohlenoxyd entstehen, eine für den Organismus nicht mehr gleichgültige Menge. *Ld.*

E. Ludwig. Ueber das Fett der Dermoidcysten der Ovarien[3]). — Ludwig hat Fett von mehr als 60 Dermoidcysten untersucht und ist zu dem Schlusse gekommen, dafs Dermoidcysten der Ovarien in ihrem Fette in der Regel einen cholesterinähnlichen, öligen Körper enthalten, welcher auf folgende Weise erhalten wird. Das Fett wird verseift, der Abdampfrückstand mit viel Wasser gemengt, mit Aether ausgezogen. Nach dem Abdampfen des Aethers wird der Rückstand durch Auspressen in den festen Antheil (Cetylalkohol) und den flüssigen Antheil getrennt. Der letzte ist dem Cholesterin seiner Zusammensetzung nach ähnlich, scheint aber ein Gemenge von mehreren Körpern zu sein. *Wr.*

Richard v. Zeynek. Ueber das Fett der Dermoidcysten[4]). — Aus dem von E. Ludwig überlassenen reichen Materiale erhielt Zeynek das Dermoidcystenfett, welches bei 34 bis 39° schmolz und bei 20 bis 25° erstarrte. Die Elementaranalyse ergab in einem Falle C = 78,71, H = 12,23, O = 9,06. Für eine Probe wurde die Reichert-Meifsl'sche Zahl zu 2,9, die Köttstorfer'sche Zahl im Mittel zu 158, die Jodzahl zu 71,2 bestimmt. Nach der Verseifung wurden die mit Aether extrahirten Seifenlösungen angesäuert, mit Aether ausgezogen und der Aetherrückstand mit Wasserdampf destillirt. Aus den flüchtigen Säuren konnten nur geringe Mengen von Ameisensäure und Buttersäure nachgewiesen werden. Der Rückstand wurde mit

[1]) Arch. experim. Pathol. u. Pharmakol. 22, 413. — [2]) Compt. rend. 125, 973—975. — [3]) Zeitschr. physiol. Chem. 23, 38—39. — [4]) Daselbst, S. 40—54.

Blei verseift, mit Aether extrahirt. Der Aetherextract wurde mit Salzsäure zerlegt, mit Ammoniak verseift und mit $BaCl_2$ gefällt. Das gereinigte Salz hat 20,96 Proc. Ba enthalten. 421 g Fettsäuregemisch (aus den in Aether unlöslichen Bleiseifen) lieferte in einem Falle 92 g feste Fettsäuren vom Schmelzp. 48°. Aus dieser Fraction wurden geringe Mengen von *Arachinsäure* isolirt, es ist die kohlenstoffreichste Fettsäure des Dermoidcystenfettes. Aufserdem wurden Stearinsäure, Palmitinsäure und Myristinsäure isolirt, die zweite in überwiegender Menge. Der Rückstand der ätherischen Lösung, welche in einem Falle beim Ausschütteln der wässerigen Seifenlösung aus 1136 g Fett mit Aether erhalten worden war, betrug 370 g, von welchen 250 g flüssig waren. In einigen Fällen konnte man aus dem festen Antheile *Cholesterin* isoliren. Der Hauptbestandtheil dieses festen Antheiles ist eine dem *Cetylalkohol* nahestehende Substanz. Der flüssige Antheil des Aetherrückstandes wurde bei vermindertem Druck fractionirt abdestillirt und sind dabei sieben Fractionen erhalten worden. Die Destillate nehmen sämmtlich aus der Luft Sauerstoff und Wasser auf und verharzen allmählich. Sie sind leicht löslich in Benzol, Aether, Petroleumäther, Chloroform, Aceton, Aethylalkohol, weniger leicht löslich in Methylalkohol und Eisessig. Sie geben mit Chloroform und Schwefelsäure, die höheren auch mit Chloroform, Essigsäureanhydrid und Schwefelsäure die Cholesterinreaction. Die dritte, eine von den gröfsten, bei 220 bis 225° übergegangene Fraction ergab bei der Elementaranalyse folgende Zahlen: C = 79,49, H = 12,36 Proc.; das specifische Gewicht betrug 0,8958, das Molekulargewicht 280, die Jodzahl 90,4, was 1 Mol. Jod für 1 Mol. Substanz entspricht. Die fünfte, ebenfalls grofse, bei 258 bis 265° übergegangene Fraction ergab bei der Elementaranalyse folgende Zahlen: C = 83,01, H = 11,38 Proc., das Molekulargewicht betrug 336; es wurde eine Kaliumverbindung mit 10,91 Proc. Kalium und eine Chlorverbindung mit 9,17 Proc. Chlor erhalten; die Jodzahl ist = 157,1, was 2 Mol. Jod auf 1 Mol. Substanz entspricht. Auf diese Weise wurde die Alkoholnatur und cholesterinähnliche Beschaffenheit der destillirten Körper festgestellt. *Wr.*

Alexandre Poehl. Effets physiologiques et therapeutiques de la spermine [1]). — Die *physiologischen* und *therapeutischen Wirkungen* des *Spermins* [2]) bestehen darin, dafs dasselbe die Oxydationsvorgänge anregt und die Ausscheidung der organischen Abfallstoffe in Form unschädlicher Verbindungen begünstigt. *Ld.*

---

[1]) Compt. rend. 125, 959—961. — [2]) JB. f. 1892, S. 2247.

Valdemar Henriques. Ueber die reducirenden Stoffe des Blutes[1]). — Aus Versuchen, die mit Blut von Hunden und Kaninchen angestellt wurden, geht hervor, dafs das Blut unter normalen Verhältnissen nur unbedeutende Quantitäten von Zucker, dagegen viel gröfsere Mengen von *Jecorin* enthält, das leicht gespalten wird und als ein Spaltungsproduct Traubenzucker liefert. Die bei wiederholten Aderlässen beobachtete Zunahme der reducirenden Substanzen im Blute beruht wesentlich auf einer Zunahme an Jecorin, während die Menge der Glycose unverändert bleibt, ja mitunter sogar abnahm. Die bisherigen Zuckerbestimmungen in der Leber sind unrichtig, sie sind zu hoch, weil man die Anwesenheit des Jecorins übersehen hatte. *Ld.*

J. Oldham Braithwaite. Commercial civet[2]). — Die Untersuchung einer Originalprobe von *Zibeth* ergab Folgendes: Braune, specifisch riechende Masse, fettig; die Verseifungszahl betrug 140. Der Geruch der beim Verseifen entstandenen Seife war lauchartig, wahrscheinlich von einer Schwefelverbindung herrührend. Die Zahl für die flüchtigen Fettsäuren (hauptsächlich Valeriansäure und Buttersäure) betrug 32,3 für 1000 Zibeth. Drei Handelssorten von Zibeth zeigten wesentliche Abweichungen von den eben mitgetheilten Daten, insbesondere enthielten sie auch fremde Beimischungen. *Ld.*

Pflanzenchemie.

M. Maercker. Die Fortschritte der Agriculturchemie in den letzten 25 Jahren[3]). — In einem unter diesem Titel am 8. Febr. 1897 vor der Deutschen chemischen Gesellschaft in Berlin gehaltenen Vortrage werden die Fortschritte der Pflanzenernährungslehre, die Bedeutung der einzelnen Elemente für die Pflanze, die Fortschritte auf dem Gebiete der Bodenkunde und Düngerlehre, die Fortschritte der Züchtung der Pflanzen, endlich die Untersuchungen über den Kreislauf des Stickstoffs besprochen. *Ld.*

A. Bach. Sur le mécanisme de la réduction des azotates et de la formation de matières azotées quaternaires dans les plantes[4]). — Nach einer Besprechung der bisher aufgestellten einschlägigen Hypothesen entwickelt Bach seine Hypothese, die sich an jene von V. Meyer und E. Schulze anschliefst, theilt dann die Ergebnisse von Versuchen mit, welche diese Hypo-

---

[1]) Zeitschr. physiol. Chem. 23, 244—257. — [2]) Pharm. J. 1897, S. 101. — [3]) Ber. 30, 464—477. — [4]) Monit. scientif. [4] 11, 5—17.

these stützen sollen und gelangt zu folgenden Schlüssen: 1. Die Nitrate werden vor ihrer Reduction in der Pflanze schon im Boden in die wenig stabilen Nitrite umgewandelt. 2. Am energischsten werden die Nitrate in den Blättern reducirt, wo auch die Zersetzung der Kohlensäure, die Bildung von Perkohlensäure und von Formaldehyd stattfindet. 3. Die Reduction der Nitrate in der Pflanze vollzieht sich in der Wirkung von Formaldehyd auf Salpetersäure. 4. Bei der Einwirkung verschiedener Reductionsmittel auf Salpetersäure bildet sich Hydroxylamin. 5. Auch bei der Einwirkung von Formaldehyd auf Salpetersäure mufs Hydroxylamin entstehen. 6. Das Hydroxylamin verbindet sich mit dem in den Blättern continuirlich entstehenden Formaldehyd zu Formaldoxim. 7. Das Formaldoxim kann sich in Formamid umsetzen. 8. Formaldoxim und Formamid sind die ersten quaternären Producte der Reduction der Nitrate in den Pflanzen. 9. Läfst man wässerige Salpetersäure auf Formaldehyd oder Trioxymethylen einwirken, so werden die sich dabei bildenden quaternären Verbindungen durch die salpetrige Säure zerstört und man erhält kaum eine schwache Reaction von Formaldoxim. 10. Läfst man salpetrige Säure auf in Aether suspendirtes Trioxymethylen einwirken, so erhält man beträchtliche Mengen von Formaldoxim und Trioximidomethylen. 11. Da das Formamid in saurer Flüssigkeit sich zersetzt, mufs man Formaldehyd auf Salpetersäure bei Gegenwart von Quecksilberchlorid einwirken lassen; man erhält dann perlmutterglänzende Blättchen, wie sie sich bei der Einwirkung von Formamid auf Quecksilberchlorid bilden. Wenn man Salpetersäure bei Gegenwart von Platinchlorid mit Formaldehyd reducirt, entsteht eine Verbindung, welche sich auch bei der Einwirkung von Formamid auf Platinchlorid bildet. Durch diese Thatsachen wird bewiesen, dafs bei der Reduction der Salpetersäure durch Formaldehyd Formamid entsteht. *Ld.*

Th. Schloesing. Végétation avec et sans argon[1]). — Durch Culturversuche in argonhaltiger und in argonfreier Luft wurde nachgewiesen, dafs die Pflanze kein *Argon* aufnimmt und dafs dasselbe bei der Vegetation keine nachweisbare Rolle spielt. *Ld.*

Eschle. Ueber den Jodgehalt einiger Algenarten[2]). — *Fucus vesiculosus* enthält eine organische Jodverbindung, die in Alkohol, sowie in Wasser löslich ist; aus der getrockneten Pflanze scheinen jedoch nur kleine Mengen in den Alkohol überzugehen, demnach enthalten die in den Apotheken bereiteten alkoholischen Extracte

[1]) Compt. rend. **125**, 719—722. — [2]) Zeitschr. physiol. Chem. **23**, 30—37.

nur den kleineren Theil der organischen Jodverbindung. In der *Laminaria digitata* findet sich auch das Jod fast ausschliefslich in organischer Verbindung vor; es scheinen verschiedene solche Verbindungen vorhanden zu sein und zumal solche, die in Wasser, Alkohol, Aceton, verdünnten Alkalien, verdünnten Säuren löslich sind und solche, die in diesen Flüssigkeiten unlöslich sind; dieselben bilden die gröfsere Menge. *Ld.*

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer u. Co. in Elberfeld. Verfahren zur Isolirung jodhaltiger Verbindungen aus Spongien, Laminarien, Fucusarten und ähnlichen Gewächsen. D. R.-P. Nr. 92473 [1]). — Die Pflanzen werden mit verdünnten Säuren behandelt, die Lösung wird von dem die wirksame Substanz enthaltenden Rückstande getrennt oder die Pflanzen werden mit verdünnten Alkalien behandelt und aus der filtrirten Lösung wird mit Säure die wirksame Substanz gefällt. Die so erhaltene jodhaltige Substanz wirkt ähnlich wie die Thyreoidea. Die Analyse ergab für 100 Theile: 8 bis 10 Jod, 11 Stickstoff, 45 Kohlenstoff, 6 Wasserstoff und etwas Brom. *Ld.*

G. Paturel. Sur la composition chimique et la valeur agricole des scories de déphosphoration [2]). — Neue Analysen von Phosphatschlacken, bei denen der freie Kalk durch Chlorammonium gelöst wurde, bestätigen die Ansicht, dafs diese Schlacken Calciumtetraphosphat und Silicat enthalten. Das in den Schlacken enthaltene Phosphat wird von normalem citronensaurem Ammon vollständig gelöst, während Tricalciumphosphat davon nicht gelöst wird. Die Phosphatschlacken wirken günstig auf die Nitrification im Boden und zumal um so günstiger, je mehr sie freien Kalk enthalten. *Ld.*

Armand Gautier. Sur le rôle que jouent les matières humiques dans la fertilité des sols [3]). — Eine Publication von J. Dumont [4]) veranlafst Gautier, zunächst an eine frühere mit R. Drouin [5]) veröffentlichte Arbeit zu erinnern. Die Algen und die den Stickstoff fixirenden Mikroben finden im Humus des Bodens und in den organischen Substanzen des Düngers Nahrung, die ihre Entwickelung und Function wesentlich begünstigt, in einem der organischen Substanz beraubten Boden ist dies nicht der Fall. Die Fruchtbarkeit des Bodens wird nicht bestimmt dadurch, dafs die Pflanzen aus demselben direct organische Substanzen aufnehmen, wenngleich nicht von vornherein geleugnet

---

[1]) Patentbl. 18, 434. — [2]) Bull. soc. chim. [3] 17, 319—321. — [3]) Compt. rend. 124, 1205—1206. — [4]) Daselbst, S. 1051. — [5]) JB. f. 1888, S. 2350.

werden kann, daſs gewisse Humussubstanzen durch die Pflanzen assimilirt werden können. *Ld.*

Harry Snyder. The composition of humus [1]). — Es wurden aus Kuhdünger, grünem Klee, Fleischstückchen, Weizenmehl, Haferstroh und aus Zucker verschiedene Humusproben bereitet, daraus die Humussubstanz dargestellt und analysirt; dabei ergaben sich groſse Unterschiede in der Zusammensetzung. Es ist zweckmäſsig, die Humussubstanzen in stickstofffreie und stickstoffhaltige einzutheilen und die letzteren wieder zu unterscheiden in Humus mit 1 bis 2, mit 2 bis 4, mit 4 bis 8, endlich mit über 8 Proc. Stickstoff. Durch besondere Versuche wurde festgestellt, daſs die organische Humussubstanz sich mit den Metallverbindungen des Bodens in Wechselwirkung setzt und daſs dadurch Humate entstehen. Zum Schlusse wird eine Methode zur Bestimmung des Humus im Boden angegeben. *Ld.*

Br. Tacke. Ueber die Bestimmung der freien Humussäuren im Moorboden [2]). — Der fein zerriebene Moor wird bei Ausschluſs der Luft, also im Wasserstoffstrome mit in ausgekochtem Wasser suspendirtem kohlensaurem Kalk behandelt; die sauren Moorsubstanzen treiben Kohlensäure aus und diese wird bestimmt. *Ld.*

C. Gerber. Étude comparée des quotients d'acides et des quotients de fermentation observé pendant la maturation des fruits [3]). — Während des Reifens haben fleischige, zuckerhaltige Früchte oft einen Respirationsquotienten, der gröſser als 1 ist; zwei Arten solcher Quotienten werden unterschieden: der *Säurequotient* und der *Gährungsquotient*, ersterer beruht auf der Anwesenheit von Säuren, letzterer auf dem ungenügenden Luftzutritt zu den Zellen. Es ist durch Untersuchungen das Auftreten dieser beiden Quotienten und der Unterschied zwischen beiden festgestellt worden. *Ld.*

C. Gerber. Modifications chimiques qui s'accomplissent dans les fruits pendant leur évolution [4]). — Die Untersuchungen führen zu folgenden Schlüssen: 1. Die Säuren verschwinden in den Früchten und liefern mehr Kohlensäure, als sie Sauerstoff aus der Luft aufnehmen, sie bilden Kohlehydrate. 2. Die Gerbstoffe verschwinden, dann aber ist der respiratorische Quotient der Früchte kleiner als 1. Sie bilden keine Kohlehydrate; so lange sie vorhanden sind, werden die Früchte nicht weich. 3. Sobald die Gerbstoffe verschwunden sind, werden die Früchte überreif,

[1]) Amer. Chem. Soc. J. **19**, 738—744. — [2]) Chemikerzeit. **21**, 174—175. — [3]) Compt. rend. **124**, 1160—1163. — [4]) Monit. scientif. [2] **11**, 651—654.

die Zellwand verändert sich, die Intercellulargänge verstopfen sich, es erfolgt Asphyxie, alkoholische Gährung und die Bildung wohlriechender Aether, gleichzeitig wird der respiratorische Quotient gröfser als 1. Dieser Quotient der Gährung unterscheidet sich essentiell von dem Quotienten der Säuren, der auch gröfser als 1 ist, aber beim Verschwinden der Säuren beobachtet wird. *Ld.*

C. Gerber. Étude de la transformation des matières sucrées en huile dans les olives[1]). — Untersuchungen über den Respirationsquotienten der *Olive* haben zu folgenden Schlüssen geführt: 1. Die Oliven zeigen, während ihr Mannitgehalt sinkt und ihr Oelgehalt steigt, einen Quotienten, der gröfser ist als 1. 2. Dieser Quotient gehört zur Bildung des Oeles aus dem Mannit in der Olive. *Ld.*

C. Gerber. Recherches sur la formation des réserves oleagineuses des grains et des fruits[2]). — Nach einer kurzen Wiedergabe der verschiedenen Ansichten über Fettbildung und Ablagerung in der Pflanze werden die Ergebnisse von Studien über die Respiration von ölhaltigen Samen und Früchten mitgetheilt. Beim Ricinussamen ist während der Umwandlung des Zuckers in Oel der Respirationsquotient gröfser als 1. Gleich der Olive zeigt der Ricinussame folgendes Verhalten: In der Jugend ist sein Respirationsquotient kleiner als 1, er enthält viel Zucker, wenig oder kein Oel. Nimmt der Same feste Consistenz an und hat sich dessen Schale gefärbt, so vermindert sich der Zuckergehalt, vermehrt sich der Oelgehalt und der Respirationsquotient wird gröfser als 1. Wird der Respirationsversuch mit dem von der Frucht getrennten Samen fortgesetzt, so wird der Quotient rasch kleiner als 1 und der Zucker ist fast vollständig verschwunden. Sind Same und Schale vollständig hart geworden, so ist der Quotient kleiner als 1, es finden sich nur Spuren von Zucker, der Oelgehalt ist auf ein Maximum gestiegen. Da auch andere Früchte und Samen gleiches Verhalten zeigen, werden folgende Schlüsse gezogen: a) Die ölhaltigen Früchte und Samen zeigen einen Quotienten gröfser als 1, wenn der Zuckergehalt sich vermindert und der Fettgehalt steigt. b) Dieser Quotient zeigt, dafs in den Früchten und Samen das Fett aus Zucker gebildet wird. c) Er unterscheidet sich von den Säure- und Gährungsquotienten, die auch gröfser als 1 sind, durch die Abwesenheit von organischen Säuren und von Alkohol. Da dieser Quotient für die Fettbildung charakteristisch ist, wird er als *Fettquotient* bezeichnet. *Ld.*

---

1) Compt. rend. 125, 658—661. — 2) Daselbst, S. 732—735.

C. Gerber. Rôle des tannins dans les plantes et plus particulièrement dans les fruits[1]). — Aus den angestellten Versuchen wird der Schlufs gezogen, dafs die hauptsächlichsten Functionen der Gerbstoffe darin bestehen, dafs sie die pectischen Umwandlungen und die Gährung des Zuckers in den Früchten verhindern. Die Gerbstoffe verschwinden durch vollständige Oxydation, ohne dafs dabei Kohlehydrate entstehen. *Ld.*

E. Winterstein. Ueber einen phosphorhaltigen Pflanzenbestandtheil, welcher bei der Spaltung Inosit liefert[2]). — Der zuerst von Palladin[3]) beobachtete, dann von E. Schulze und Winterstein[4]) weiter untersuchte phosphorhaltige Bestandtheil der Pflanzensamen wurde aus entfetteten Samen von *Sinapis nigra* dargestellt und gereinigt; derselbe erwies sich als eine Magnesiumverbindung, welche 42,24 Proc. P_2O_5 und 12,97 Proc. MgO enthält; es dürfte das Magnesiumsalz einer gepaarten Phosphorsäure sein. Beim Erhitzen dieser Substanz mit rauchender Salzsäure auf 130 bis 140° resultirte *Inosit* als Spaltungsproduct. Nach den Ergebnissen der Analyse liegt in dem phosphorhaltigen Pflanzenbestandtheil keineswegs das Calcium-Magnesiumsalz einer Inositphosphorsäure vor. *Ld.*

Th. Curtius u. J. Reinke. Die flüchtige reducirende Substanz der grünen Pflanzentheile[5]). — Aus dem wässerigen Destillate des Blätterbreies der verschiedensten Bäume fiel auf Zusatz von m-Nitrobenzhydrazid ein fast farbloser, krystallinischer Niederschlag, welcher das Condensationsproduct eines die Aldehydgruppe enthaltenden Körpers sein mufs, dieser ist entweder $C_7H_{11}O.CHO$ oder $C_7H_9O.CHO$. Es handelt sich wahrscheinlich um einen Aldehydalkohol des nicht vollständig hydrirten Benzolkernes. *Ld.*

L. Maquenne. Sur le poids moléculaire moyen de la matière soluble, dans les graines en germination[6]). — Es wurde schon früher gezeigt, dafs der Gefrierpunkt von Pflanzensäften übereinstimmen mufs mit dem mittleren Molekulargewichte der in ihnen gelösten Substanzen und dafs demnach die Aenderungen im Gefrierpunkte Auskunft geben könnten über die bei der normalen Entwickelung einer Pflanze vor sich gehenden Umwandlungen der Bestandtheile. Um diese Umwandlungen bei der Keimung zu studiren, liefs Maquenne Samen von Roggen, Erbsen und Samen von der weifsen Lupine auf destillirtem Wasser

[1]) Compt. rend. **124**, 1106—1109. — [2]) Ber. **30**, 2299—2302. — [3]) Zeitschrift Biol. 1894, S. 191. — [4]) JB. f. 1896, S. 2038. — [5]) Chemikerzeit. **21**, Rep. 133. — [6]) Compt. rend. **125**, 576—579.

keimen, prefste sie dann aus, filtrirte den Saft, bestimmte dessen Gefrierpunkt und Gehalt an festen Stoffen und berechnete daraus das mittlere Molekulargewicht. Mit dem Fortschreiten der Keimung nimmt das mittlere Molekulargewicht ab; demnach findet die Umwandlung der Reservestoffe nicht so einfach statt, dafs aus der Stärke Zucker und aus dem Eiweifs Amidoverbindungen, wie Asparagin, entstehen; es scheinen sich vielmehr anfangs complicirtere Verbindungen von sehr grofsem Molekulargewichte zu bilden; thatsächlich wurde nach achttägiger Keimung nicht eine Spur Glycose in den Samen gefunden, wiewohl sie schon eine merkliche Menge löslicher Substanzen enthielten. Beim Reifen findet das Umgekehrte statt; der osmotische Druck ist in allen Theilen der Pflanze nahezu derselbe, das mittlere Molekulargewicht der löslichen Substanz wächst in dem Mafse, als diese sich der Form nähert, die sie in den Samen definitiv haben soll. *Ld.*

E. Schulze. Ueber das pflanzliche Lecithin[1]). — Aus diesem die Untersuchungen über das *pflanzliche Lecithin* zusammenfassenden Aufsatze ergiebt sich Folgendes: Das Lecithin ist im Pflanzenreiche sehr verbreitet, es kann aus den Pflanzentheilen durch Extraction mit Aether und darauf mit Weingeist gewonnen werden; beim Kochen mit Barytwasser liefert es Cholin, Glycerinphosphorsäure, Oelsäure und feste Fettsäuren als Spaltungsproducte. Zur quantitativen Bestimmung des Lecithins wird der Phosphorgehalt des ätherischen und weingeistigen Extractes ermittelt; es wurden gefunden: in Leguminosensamen 0,74 bis 1,64 Proc., in Cerealiensamen 0,25 bis 0,74 Proc., in ölreichen Samen 0,25 bis 0,88 Proc., in Coniferensamen 0,11 bis 0,74 Proc. Lecithin. Das Lecithin ist im Samen nicht gleichmäfsig vertheilt, der Keimling ist besonders reich daran, beim Keimen unter Lichtabschlufs nimmt der Lecithingehalt ab, beim Keimen am Lichte nimmt er dagegen zu, im letzten Falle vermögen also die Keimpflanzen den in anorganischer Verbindung vorhandenen Phosphor in Lecithin umzuwandeln. In den Blättern entwickelt und vermehrt sich das Lecithin mit der Bildung der Chlorophyllkörner. Nach Stoklasa ist das Chlorophyll ein Lecithin, in dem die Fettsäuren durch Chlorophyllansäuren ersetzt sind. Im thierischen Organismus wird das Lecithin durch das Fett zerlegende Ferment gespalten, es steht in seiner Nährwirkung den Neutralfetten nahe, das gilt aber nur für chlorophyllfreies Lecithin. *Ld.*

---

[1]) Chemikerzeit. 21, 374—376.

E. Schulze. Ueber den Lecithingehalt einiger Pflanzensamen und einiger Oelkuchen[1]. — B. v. Bitto[2] hat erklärt, dafs das Verfahren von Schulze und Likiernik[3] zur Bestimmung des Lecithins in Pflanzensamen zu kleine Resultate giebt und daher modificirt werden mufs. E. Schulze zeigt nun, dafs diese Behauptung der Berechtigung entbehrt, und dafs die von v. Bitto vorgeschlagene Modification, nämlich Auskochen der Samen mit Methylalkohol statt mit Aethylalkohol, unbrauchbar ist. Neue Bestimmungen des Lecithingehaltes einiger Samen gaben folgende Resultate:

Blaue Lupine . . .	2,20 Proc.	Mais	0,25 Proc.
Gelbe Lupine . . .	1,64 „	Buchweizen	0,53 „
Wicke	1,09 „	Lein	0,73 „
Erbse	1,05 „	Hanf	0,85 „
Linse	1,03 „	Kiefer	0,49 „
Weizen	0,43 „	Fichte	0,27 „
Gerste	0,47 „	Weifstanne	0,11 „

Die Lecithinbestimmungen einiger Oelkuchen ergaben folgende Resultate:

Erdnufskuchen . .	0,20 Proc.	Leinkuchen	0,44 Proc.
„ . .	0,37 „	Cocoskuchen	0,30 „
Sesamkuchen . . .	0,49 „	Baumwollsamenkuchen	0,49 „

Der geringe Lecithingehalt der Oelkuchen ist auffallend, entweder wird ein beträchtlicher Theil des Lecithins beim Auspressen entfernt oder es zersetzt sich theilweise beim Aufbewahren der Oelkuchen. Es wurde nach dem zur quantitativen Bestimmung benutzten Verfahren der Abscheidung Lecithin aus Weizenkeimlingen dargestellt und dessen Spaltungsproducte untersucht; es wurden nur Glycerinphosphorsäure, Cholin, Oelsäure und feste Fettsäuren erhalten, demnach liegt kein Grund zu der Annahme vor, dafs das untersuchte Präparat aufser Lecithin noch irgend eine andere organische Substanz einschlofs. *Ld.*

H. Thoms. Ueber Phytosterine[4]. — Die *Phytosterine* scheinen ganz allgemein verbreitete Bestandtheile der pflanzlichen Zelle zu sein. Aufser den Phytosterinen giebt es eine Reihe hochmolekularer Alkohole im Pflanzenreiche, die wegen der Uebereinstimmung ihrer Farbreactionen mit denen der Cholesterine bezw. Phytosterine trotz ihrer abweichenden Zusammensetzung dennoch zur Gruppe der letzteren gerechnet werden; hierzu gehören

[1]) Landw. Vers.-Stat. **49**, 203—214. — [2]) Zeitschr. physiol. Chem. **19**, 488. — [3]) Landw. Vers.-Stat. **43**, 307. — [4]) Arch. Pharm. **235**, 39—43.

Cynanchol, *Quebrachol*, *Cupreol*, *Cinchol*, *Lactucerol*, *Urson*, *Amyrin*, *Lupeol*, *Onocol*, die *Harzalkohole*. Die Cholesterinfarbreactionen scheinen einem ungesättigten Atomcomplexe anzugehören, der bei der Oxydation der Alkohole zu einem Keton oder zu einer Säure unangegriffen bleibt und bei allen Phytosterinen vielleicht eine ähnliche Constitution hat. Es empfiehlt sich, die Bezeichnung Phytosterine auf alle hochmolekularen ungesättigten Alkohole des Pflanzenreiches zu beziehen, die dem Cholesterin gleiche oder ähnliche Farbreactionen geben und deren Entstehungsweise gleichartige physiologische Vorgänge des Pflanzenorganismus zur Grundlage hat. *Ld.*

Richard Burian. Ueber Sitosterin, ein Beitrag zur Kenntniſs der Phytosterine [1]. — Aus dem *Fette* der *Weizen*- und *Roggenkeimlinge* haben J. Mauthner und H. Paschkis ein Phytosterin abgeschieden, welches Burian näher untersucht und *Sitosterin* genannt hat. Dasselbe hat das Aussehen des Gallenstein-Cholesterins, schmilzt bei 137,5°, dreht links $[\alpha]_D = - 26,71^0$ und ist nach der Formel $C_{27}H_{44}O + H_2O$ zusammengesetzt. Es addirt 1 Mol. Brom, liefert ein Acetat von der Zusammensetzung $C_{27}H_{43}O.CH_3CO$, das Propionat $C_{27}H_{43}O.C_2H_5.CO$ und das Benzoat $C_{27}H_{43}O.C_6H_5.CO$. Das *Sitosterylchlorid* entsteht bei der Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Sitosterin und liefert bei der Reduction mit Natrium das *Sitosten*, $C_{27}H_{44}$, welches ein Dibromid giebt. Aus den Mutterlaugen von der Darstellung des Sitosterins wurde ein Isomeres desselben, das *Para-Sitosterin*, in geringer Menge erhalten. Am Schlusse der Abhandlung sind die wichtigsten Eigenschaften der bis jetzt gut charakterisirten Phytosterine zusammengestellt. *Ld.*

H. Thoms. Ueber die Bestandtheile der Wurzel von Ononis spinosa L. [2]. — Das in der Wurzel von *Ononis spinosa* vorkommende *Onocerin* ist ein zweisäuriger, secundärer Alkohol von der Zusammensetzung $C_{26}H_{44}O_2$, derselbe liefert ein Diacetyl- und ein Dibenzoylderivat. Um die Alkoholnatur dieses Körpers auszudrücken, empfiehlt sich der Name *Onocol*. Durch Oxydation mit Chromsäure liefert das Onocol ein Diketon, das Onoketon, $C_{26}H_{40}O_2$, und aus diesem entstehen bei fortgesetzter Oxydation Essigsäure, Buttersäure, eine Säure von der Zusammensetzung $C_{20}H_{38}O_2$ und eine einbasische Harzsäure von der Zusammensetzung $C_{20}H_{30}O_5$; wahrscheinlich bilden sich dabei noch andere Säuren. Die eigenthümlichen Farbreactionen, welche das Onocol,

[1] Monatsh. Chem. 18, 551—574. — [2] Arch. Pharm. 235, 28—39.

das Onoketon, sowie die durch Oxydation daraus entstehende Harzsäure geben, verweisen das Onocol in die Reihe der *Phytosterine.* *Ld.*

E. Schulze. Ueber den Umsatz der Eiweifsstoffe in der lebenden Pflanze[1]). — Nach einer Einleitung, in welcher die früheren Arbeiten kurz angeführt werden, wird die Methode der Untersuchung ausführlich behandelt, worauf die Ergebnisse der Untersuchungen folgen: 1. *Ueber den Umsatz der Eiweifsstoffe in Keimpflanzen.* In den Ergebnissen der Untersuchungen an etiolirten und normalen Pflänzchen ergab sich kein wesentlicher Unterschied. Diese Ergebnisse führen zu der Schlufsfolgerung, dafs wir das beim Zerfall der Eiweifsstoffe während der Keimung entstandene Gemenge stickstoffhaltiger Producte bei der Untersuchung der Keimpflanzen nicht so vorfinden, wie es sich gebildet hat, weil einige Gemengtheile im Stoffwechsel der Keimpflanzen bald nach ihrer Bildung in andere Producte umgewandelt werden Asparagin und Glutamin werden auf Kosten nicht proteïnartiger Stickstoffverbindungen gebildet; diese Umwandlung ist schon eine Phase der Regeneration von Eiweifsstoffen. Während des Keimungsvorganges entsteht beim Zerfall der Eiweifsstoffe ein Gemenge von Stickstoffverbindungen, in dem aromatische Amidosäuren, Amidosäuren der Fettreihe und Arginin wahrscheinlich nie fehlen, ob dabei Asparagin und Glutamin sich direct bilden, ist zwar fraglich, aber nicht unwahrscheinlich; ein grofser Theil dieser Spaltungsproducte zerfällt weiter und ein dabei bleibender stickstoffhaltiger Rest (Ammoniak?) wird zur Synthese von Asparagin, Glutamin und vielleicht anderen Verbindungen verwendet. Dadurch werden die zur Eiweifsregeneration nicht direct brauchbaren Substanzen in geeignetes Material umgewandelt. 2. *Ueber den Umsatz der Eiweifsstoffe in Pflanzen, welche sich nicht mehr im Keimungsstadium befinden.* Die Frage, ob in diesen Pflanzen der Eiweifsumsatz in der Weise erfolgt, wie in den Keimpflanzen, kann zur Zeit nicht beantwortet werden, doch sind keine Thatsachen bekannt, welche zur Verneinung zwingen könnten. 3. *Ueber das Vorkommen der in den Keimpflanzen als Producte des Eiweifsumsatzes auftretenden Stickstoffverbindungen in Wurzeln und Knollen.* Wurzeln und Knollen enthalten ein Gemenge löslicher krystallisirbarer Stickstoffverbindungen, das dem in etiolirten Keimpflanzen gefundenen sehr ähnlich ist. 4. *Ueber die Beziehungen der Kohlehydrate zum Eiweifsumsatz und zur Eiweifs-*

[1]) Zeitschr. physiol. Chem. **24**, 18—114.

bildung in den Pflanzen. Die Eiweissubstanzen werden in den keimenden Samen auch durch reichlich vorhandene stickstofffreie Reservestoffe nicht vor dem Zerfalle geschützt. Die Annahme, dafs gewisse Producte des Eiweifsumsatzes durch Einwirkung der physiologisch thätigen eiweifsfreien Stoffe zu Eiweifsstoffen regenerirt werden, wird durch die Ergebnisse der Versuche unterstützt. *Ld.*

Aimé Girard. Recherches sur la composition des blés et sur leur analyse[1]). — Eine neue Methode zur Analyse des *Getreides* und die mit derselben gewonnenen Resultate werden mitgetheilt. *Ld.*

Balland. Composition du Sarrasin[2]). Der *Buchweizen* wird in Frankreich in grofsem Mafsstabe angebaut; die Zusammensetzung desselben aus verschiedenen Theilen des Landes variirt innerhalb folgender Grenzen:

	Minimum Proc.	Maximum Proc.
Wasser	13,00	15,20
Stickstoffsubstanz	9,44	11,48
Fett	1,98	2,82
Zucker und Amylum	58,90	63,35
Cellulose	8,60	10,56
Asche	1,50	2,46
Acidität	0,044	0,096

Die Schalen, welche 19 bis 21 Proc. vom Gewichte der Samen ausmachen, haben folgende Zusammensetzung:

	Minimum Proc.	Maximum Proc.
Wasser	8,50	13,30
Stickstoffsubstanz	3,18	3,68
Fett	0,60	0,80
Extractivstoffe	37,05	45,22
Cellulose	40,80	44,30
Asche	1,40	1,80

Ld.

H. W. Wiley. On the influence of vegetable mold on the nitrogenous content of oats[3]). — Culturversuche mit Hafer führten zu folgenden Schlüssen: 1. Hafer, der auf Humusboden gewachsen

[1]) Compt. rend. 124, 876—882 u. 926—932. — [2]) Daselbst 125, 797—799. — [3]) Amer. Chem. Soc. J. 19, 605—614.

ist, enthält ungefähr 25 Proc. mehr Stickstoff, als solcher, der auf gewöhnlicher Ackererde gewachsen ist. 2. Diese Stickstoffzunahme betrifft hauptsächlich den Amidstickstoff. 3. Düngung mit Kali oder stickstoffhaltigen Verbindungen beeinflufst die Gröfse der Ernte nicht. 4. Phosphatdünger vermehrt bedeutend die Gröfse der Ernte und vermindert den Stickstoffgehalt derselben; diese Stickstoffabnahme scheint nur auf der Zunahme der Ernte zu beruhen. 5. Die verschiedenen Formen von Phosphorsäuredünger wirkten in gleicher Weise. 6. Hafer nimmt aus dem Humusboden einen Theil des darin enthaltenen Stickstoffs und zwar nicht als Proteïn-Stickstoff auf. *Ld.*

Thomas B. Osborne. The amount and properties of the proteids of the maize kernel[1]). — Im Anschlusse an die Untersuchungen von R. H. Chittenden[2]) über den Mais werden die *Eiweifskörper* des *Maissamens* näher beschrieben und quantitative Bestimmungen mitgetheilt. Danach enthält der Mais einen im Wasser löslichen Eiweifskörper von den Eigenschaften einer *Proteose*, drei Globuline: *Maysin*, *Mais-Globulin* und *Mais-Edestin*, das in verdünntem Alkohol lösliche *Zein* und einen in 0,2 proc. Kalilauge löslichen Eiweifskörper, und zwar in

Kalilauge lösliches Eiweifs	3,15	Proc.
Zein	5,00	"
Mais-Globulin	0,04	"
Edestin	0,10	"
Maysin	0,25	"
Proteose	0,06	"

Ld.

Thomas B. Osborne und George F. Campbell. The proteids of the cow pea [Vigna Catjang][3]). — Der hauptsächlichste Eiweifskörper der Samen von *Vigna Catjang* ist ein Globulin, welches dem Legumin der Erbse und Wicke sehr ähnlich, aber davon doch verschieden ist; für dieses Globulin wird der Name *Vignin* vorgeschlagen. Aufser dem Vignin enthalten diese Samen ein Globulin von den Eigenschaften des in den Samen von *Phaseolus vulgaris* und *Phaseolus radiatus* gefundenen *Phaseolins*; endlich enthalten die Samen ein drittes in sehr verdünnten Salzlösungen sehr lösliches Globulin, das durch Dialyse gegen Wasser nur unvollständig, dagegen durch Dialyse gegen Alkohol vollständig gefällt wird. *Ld.*

---

[1]) Amer. Chem. Soc. J. **19**, 525—532. — [2]) JB. f. 1891, S. 2223; f. 1892, S. 2121. — [3]) Amer. Chem. Soc. J. **19**, 494—500.

Thomas B. Osborne and George F. Campbell. Proteid of the white podded Adzukibean[1]). — In den Bohnen von *Phaseolus radiatus* wurde das *Phaseolin* nachgewiesen, welches vorher schon aus den Bohnen von *Phaseolus vulgaris* abgeschieden worden war. *Ld.*

Thomas B. Osborne and George F. Campbell. The proteids of lupin seeds[2]). — Eine Untersuchung der *Eiweifskörper* der Samen von *Lupinus luteus* und *Lupinus angustifolius* ergab Folgendes: Die Samen der gelben und blauen Lupine enthalten nur sehr wenig in Wasser lösliche Eiweifssubstanzen. Die gelbe Lupine enthält im Ganzen 0,37 Proc. in reinem Wasser lösliches Eiweifs, ein Theil davon ist Proteose, ob der Rest Albumin oder ein in sehr verdünnter Salzlösung lösliches Globulin ist, wurde nicht bestimmt. Pepton ist in den frischen Samen nicht enthalten, entsteht aber in geringer Menge nach längerer Berührung mit Wasser. Der gröfste Theil der in den Samen der gelben Lupine enthaltenen Eiweifskörper löst sich in Salzlösung, es ist dies das *Conglutin*, welches früher stets, mit anderen Substanzen verunreinigt, erhalten wurde, die Präparate aus der blauen Lupine sind gewöhnlich reiner, als die aus der gelben Lupine, die letzteren enthalten eine beträchtliche Menge einer schwefelhaltigen Substanz, von der das Conglutin durch fractionirte Fällung aus der Salzlösung getrennt werden kann; dadurch wird es erklärlich, dafs Ritthausen's Conglutin aus der gelben Lupine doppelt so viel Schwefel enthielt, als das aus der blauen Lupine, während doch die beiden Präparate, wenn sie rein sind, in der Zusammensetzung und den Reactionen gleich sind. Das Conglutin ist in Salzlösung löslich und wird daraus durch Wasser gefällt, beim Erhitzen erleidet diese Lösung keine sichtbare Veränderung, beim Abkühlen wird sie opalisirend und gelatinirt. Durch Behandlung mit Alkohol wird das Conglutin nicht unlöslich, wie das bei anderen Globulinen der Fall ist. Wenn Lupinenmehl mit Salzlösung erschöpfend extrahirt ist, läfst sich aus demselben durch 0,2 proc. Kalilösung noch eine geringe Menge eines Eiweifskörpers ausziehen, welcher beim Ansäuern der Lösung mit Essigsäure gefällt wird; derselbe ist noch näher zu untersuchen. *Ld.*

M. Merlis. Ueber die Zusammensetzung der Samen und der etiolirten Keimpflanzen von Lupinus angustifolius L.[3]). — Die entschälten Samen von *Lupinus angustifolius* enthalten:

---

[1]) Amer. Chem. Soc. J. **19**, 509—513. — [2]) Daselbst, S. 454—482. — [3]) Landw. Vers.-Stat. **48**, 419—454.

Eiweifsstoffe	36,18	Proc.
Nucleïn und andere unverdauliche Stickstoffverbindungen	0,88	"
Alkaloide	0,31	"
Glyceride und freie Fettsäuren	7,48	"
Lecithin	2,19	"
Cholesterin	0,20	"
Lupeose	11,34	"
Unlösliche stickstofffreie Extractstoffe (Hemicellulose)	27,85	"
Cellulose	1,57	"
Asche	3,51	"

In den etiolirten Keimpflanzen wurden nachgewiesen: Asparagin, Leucin, Amidovaleriansäure, Xanthinkörper, Cholin und einige andere nicht näher untersuchte Basen. Die quantitative Analyse ergab:

Eiweifsstoffe	12,15	Proc.	Cholesterin	0,62	Proc.
Asparagin	25,17	"	Cellulose	11,68	"
Nucleïn etc.	2,12	"	Hemicellulose etc.	16,31	"
Glyceride u. Fettsäuren	2,24	"	Asche	5,30	"
Lecithin	1,58	"	Invertirb. Kohlehydrate	3,08	"

Der Keimungsvorgang ist nicht mit einem Stickstoffverluste verbunden. Während der Entwickelung der Keimpflanzen nehmen die Eiweifsstoffe ab, an ihrer Stelle finden sich Asparagin, Amidosäuren, organische Basen; der Gehalt an Nucleïn hat zugenommen, ebenso der Gehalt an Cholesterin, dagegen hat der Lecithingehalt abgenommen, ebenso die Kohlehydrate; der Keimungsvorgang ist mit der Bildung von Sulfaten auf Kosten des Schwefels der zerfallenen Eiweifsstoffe verbunden. Der in den Samen enthaltene Vorrath an Reserveproteïnstoffen ist nach $2^1/_2$ wöchentlicher Entwickelung der Keimpflanzen bis auf einen geringen Rest aufgezehrt, vom Rohfett findet sich nur $^1/_7$, vom Lecithin etwa $^1/_{10}$ vor, auch von den unlöslichen stickstofffreien Extractstoffen ist der gröfste Theil aufgezehrt. Der Zerfall der Proteïnstoffe ist bis zum neunten Keimungstage ein sehr rascher, verlangsamt sich aber später auffallend, das Asparagin vermehrt sich rasch bis zum zwölften Keimungstage, später nicht so rasch; es sieht so aus, als ob in den späteren Keimungsperioden andere Proteïnzersetzungsproducte in Asparagin umgewandelt werden, demnach wäre das Asparagin nicht als ein primäres Eiweifszersetzungsproduct anzusehen. *Ld.*

Thomas B. Osborne and George F. Campbell. The proteids of the sunflower seed[1]). — Die Samen der *Sonnenblume*

[1]) Amer. Chem. Soc. J. 19, 487—494.

enthalten als hauptsächlichen Eiweifskörper das *Globulin Edestin*; es gelingt aber nicht, dasselbe vollkommen rein, insbesondere frei von Helianthotannin, abzuscheiden. *Ld.*

O. Hesse. Ueber Flechtenstoffe[1]). — Die Fortsetzung früherer Untersuchungen[2]) über *Flechtenstoffe* hat folgende Resultate geliefert: *Usninsäure* wurde aus mehreren Flechten gewonnen, sie ist nach der Formel $C_{18}H_{16}O_7$ zusammengesetzt; die früher als *β*-Usninsäure bezeichnete Verbindung erwies sich als unreine Usninsäure. Die von Stenhouse behauptete Verschiedenheit der aus *Cladonia rangiferina* dargestellten Säure von der Usninsäure beruht jedenfalls darauf, dafs dem Rohmateriale *Cl. rangiformis* beigemengt war, aus der *Atranorin*, *Atranorinsäure* und *Hämatomsäureäthylester* in die Rohsäure gelangten. *Atranorin* ist nach Hesse's Beobachtungen der Methylester einer Säure, die er *Atranorsäure* nennt. Atranorin zerfällt in der Hitze in Kohlensäure, *Atranorinsäure* (identisch mit *Physciol*, $C_7H_8O_3$) und *Atrarsäure* (identisch mit *Physcianin*). Atranorinsäure ist anscheinend ein Phenol mit 3 At. Sauerstoff, Atrarsäure ist der Methylester der *Betorcinolcarbonsäure*. Die *Chrysocetrarsäure* wurde aus *Cetraria pinastri* dargestellt und neuerdings untersucht; die Formel $C_{19}H_{14}O_6$ wurde bestätigt; aus derselben Flechte wurde auch die *Cetrapinsäure*, $C_{18}H_{12}O_6$, dargestellt. Das von Zopf[3]) angegebene Vorkommen der *Rhizocarpsäure* in *Rhizocarpon geographicum* wird bestätigt, doch hält Hesse diese Säure für *Aethyldipulvinsäure*. Die *Psoromsäure* ist identisch mit Schunck's *Parellsäure*. Es wurden noch folgende Flechtenstoffe dargestellt und untersucht: *Divaricatsäure*, $C_{22}H_{26}O_7$, *Ramalsäure*, $C_{17}H_{16}O_7$, *Sordidasäure*, $C_9H_{10}O_4$, *Thiophansäure*, $C_{12}H_6O_{12}$, *Lecasterinsäure*, $C_{10}H_{20}O_4$, *Caperatsäure*, $C_{22}H_{38}O_8$, *Caperin* und *Caperidin*, beide nach der Formel $C_{12}H_{20}O$ zusammengesetzt. Aus der gelben Wandflechte wurde das *Physcion* dargestellt, das von Rochleder und Heldt Chrysophansäure genannt worden war. *Chrysophansäure* sowie *Emodin* hat Hesse bisher in Flechten nicht gefunden. *Ld.*

O. Hesse. Ueber Flechtenstoffe[4]). — In *Candelaria concolor* ist *Calycin* nicht enthalten, dagegen kommt darin *Dipulvinsäure* vor, die leicht für Calycin genommen werden kann. *Gasparrinia medians* lieferte kein Calycin. Nach den fortgesetzten Untersuchungen ist das *Atranorin* der Methylester einer Lactonsäure,

---

[1]) Ber. 30, 357—366. — [2]) Ber. 28, Ref. 288. — [3]) Ann. Chem. 284, 114. — [4]) Ber. 30, 1983—1989.

deren Lactonbildung bei der Einwirkung von Alkoholen unter Zersetzung der Substanz in folgendem Sinne aufgehoben wird, wobei X das Radical des einwirkenden Alkohols bedeutet: $C_{17}H_{15}O_6.COOCH_3 + XOH = C_3H_9O_2.COOCH_3 + C_8H_7O_3.COOX$. Der *Hämatommsäure* kommt die Formel $C_8H_7O_3.COOH$ zu. Atranorin findet sich auch in *Evernia vulpina*, in *Parmelia stellaris* und in *P. ceratophylla*. *Caperin* und *Caperidin* finden sich nur in der auf Eichen gewachsenen *Parmelia caperata*; in dieser Flechte von verschiedener Provenienz wurde auch die zweibasische *Caprarsäure*, $C_{24}H_{20}O_{12}$, gefunden. *Ceratophyllin*, *Atrarsäure* und *Physcianin* erwiesen sich als identische Körper, sie sind *Betocrinolcarbonsäuremethylester*. Das von Gerding dargestellte *Physodin*[1]) scheint ein Gemenge von Atranorin und Caprarsäure zu sein. In *Nephromium lusitanicum* findet sich kein *Emodin*, dagegen ein in ockerfarbenen Nadeln krystallisirender Körper, das *Nephromin*, welches zum Physcion vermuthlich in derselben Beziehung steht, wie das Emodin zur Chrysophansäure. *Ld.*

Wilhelm Zopf. Zur Kenntnifs der Flechtenstoffe[2]). Dritte Abhandlung[3]). — Durch die fortgesetzten Untersuchungen, welche sich auf 31 Flechtenarten erstrecken, ist die Kenntnifs von der Verbreitung gewisser *Flechtenstoffe* wesentlich erweitert worden. Die *Atranorsäure*, welche Zopf schon früher in 26 Flechtenarten nachwies, hat er nun in weiteren 15 Arten aufgefunden; viele Arten erwiesen sich frei von dieser Säure. *Pulvinsäure*-Derivate wurden in der gelben Laubflechte und in der gelben Krustenflechte nachgewiesen. Die *Psoromsäure* wurde noch in mehreren Flechtenarten und -formen gefunden. *Zeorin* ist bis jetzt in sieben Flechten beobachtet worden. Die *Stereocaulsäure* wurde noch in drei verschiedenen Flechten gefunden; die *Hämatommsäure* kommt auch in *Parmelia perlata* vor, *Usninsäure* in *Hämatomma ventosum*, *Lecanora varia*, *Placodium crassum* und *Pl. Lagascae*. Das *Lecanorol* wurde aus *Lecanora atra* und *L. grumosa* gewonnen. Von den isolirten krystallisirenden Flechtenstoffen sind neu: Die *Ventosarsäure* aus *Hämatomma ventosum*, die *Salazinsäure* aus *Stereocaulon salazinum* von der Insel Bourbon, die *Parmelialsäure* aus *Parmelia tiliacea* und *Urceolaria cretacea*, das *Leprarin* aus *Lepraria latebrarum* und die *Zeorsäure* aus *Lecanora* (Zeora) *sordida*. Für einige Flechten wurde auch die Frage studirt, ob durch die Substratverschiedenheit eine Aenderung

---

1) Chem. Centr. 27, 684. — 2) Ann. Chem. 295, 222—256 u. 257—300. — 3) Daselbst 288, 38.

in der Qualität der krystallisirenden Stoffwechselproducte bedingt wird; es hat sich bei den darauf bezüglichen Untersuchungen kein Unterschied ergeben. Endlich wurden zahlreiche Irrthümer in Bezug auf das Vorkommen gewisser Flechtenstoffe berichtigt. *Ld.*

Wilhelm Zopf. Zur Kenntnifs der Flechtenstoffe. Vierte Mittheilung[1]). — Folgende Resultate werden mitgetheilt: 1. *Sticta fuliginosa* Dickson bietet das erste Beispiel für *Trimethylamin*bildung bei Flechten. 2. Die *Erythrinsäure* wurde auch in *Parmelia olivetorum* Nyl. und in *Evernia furfuracea* L. gefunden. 3. Die von Stenhouse aus *Evernia prunastri* L. isolirte *Evernsäure* kommt nur in der einen Varietät dieser Flechte (var. vulgaris Körber) vor, diese Säure wurde auch in *Ramalina pollinaria* gefunden. 4. Die von Hesse aus *Evernia divaricata* L. isolirte *Divaricatsäure* wurde auch in *Evernia thamnodes* gefunden. 5. Die *Collopisminsäure* (*Aethylpulvinsäure*) kommt auch in *Gyalolechia aurella* vor, sie liefert, mit Methylalkohol erhitzt, einen gelbgrünen Ester. 6. Die *Flechtenchrysophansäure* im Sinne von Rochleder (*Physcion* Hesse's) wurde in *Callopisma flavovirescens* Mass. und *Gasparrinia cirrhochroa* Ach. gefunden. 7. Vorkommen der *Ramalsäure* in *Ramalina pollinaria* Westr. wird bestätigt. 8. *Barbatinsäure* wurde auch aus *Usnea longissima* Ach. gewonnen. 9. Als *Usninsäure*bildner wurden erkannt: *Usnea longissima* Ach., *Ramalina polymorpha* Ach., *Evernia thamnodes* Flotow, *E. prunastri* L. var. *vulgaris* Körber, *E. divaricata* L., *Parmelia conspersa* Ehrh., *Placodium gypsaceum* Sm. und *P. chrysoleucum* Sm. 10. Von neuen Stoffen wurden gefunden: *Squamarsäure* in *Placodium gypsaceum* und *Placodiolin* in *Placodium chrysoleucum*. 11. Für *Zeorin*bildung ist *Anaptychia speciosa* Wulfen ein neues Beispiel. 12. Die *Salazinsäure* wurde auch in *Alectoria cana* Ach., *Parmelia perforata* Ach., *P. excrescens* Arnold, *P. conspersa* Ehrh. und *Everniopsis* Trulla nachgewiesen. 13. *Atranorsäure* wurde noch gefunden in: *Parmelia olivetorum* Nyl., *P. parlata* var. *excrescens* Arnold, *P. perforata* Nyl., *P. Nilgherrensis* Nyl., *Evernia prunastri* L. var. *vulgaris* Körber, *Everniopsis Trulla* Nyl. 14. Die Angabe Hesse's, dafs *Candellaria concollor* Dickson Flechtenchrysophansäure enthalte, beruht auf einem Irrthum. *Ld.*

Axel Krefting. Verfahren zur Gewinnung wichtiger organischer Producte aus Tang[2]). — Es wird auf die geringe und mangelhafte Verarbeitung des *Tangs* hingewiesen und es werden

[1]) Ann. Chem. 297, 271—312. — [2]) Chem. Ind. 20, 457—459.

Vorschläge für dessen rationellere Ausnutzung gemacht. Die meisten Arten von Tang enthalten eine eigenthümliche Säure, die *Tangsäure*, an Kalk gebunden, sie ist mit den Kohlehydraten verwandt, nach der Formel $C_{13}H_{20}O_{14}$ zusammengesetzt, also stickstofffrei und daher von Stanford's *Alginsäure*[1]), die übrigens ein Gemenge ist, verschieden. Die Tangsäure dient als Papierleim, Klebmittel, Appreturmasse und Waschmittel. *Ld.*

C. Tanret. Recherches sur les champignons[2]). — Nach der Behandlung von Aspergillus niger mit Wasser, Alkohol, Aether, kalter Natronlauge und verdünnter Schwefelsäure bleibt ein Rückstand, der *Chitin*, vereinigt mit einem Kohlehydrat, der *Fungose*, enthält; diese Fungose wird durch andauernde Wirkung verdünnter warmer Schwefelsäure oder Salzsäure löslich in Aetzalkalien. Auch in verschiedenen anderen Pilzen wurde diese oder eine ähnliche Fungose gefunden, so dafs man deren Vorkommen in allen Pilzen annehmen darf. In der Hefe ist Chitin, das in zahlreichen Pilzen gefunden wurde, nicht enthalten. *Ld.*

N. A. Orloff. Ueber eine stickstoffhaltige Substanz aus Fichtensprossen[3]). — Aus den *Fichtensprossen* wurde eine amorphe stickstoffhaltige Substanz abgeschieden, welche mit Betaïn, Arginin und Pepton nicht identisch ist, deren Natur noch zu erforschen bleibt. *Ld.*

E. Schulze. Ueber einen stickstoffhaltigen Bestandtheil der Keimpflanzen von Ricinus communis[4]). — Aus den Keimpflanzen von *Ricinus communis* wurde eine krystallisirte stickstoffhaltige Substanz von der Zusammensetzung $C_{12}H_{13}N_3O_8$ abgeschieden, welche durch Mercurichlorid, Mercurinitrat, sowie durch Silbernitrat nicht gefällt wird und sich bei der Behandlung mit Salpetersäure und Ammoniak der Harnsäure ähnlich verhält; für diese Substanz wird der Name *Ricidin* vorgeschlagen. *Ld.*

Einzelne analytische Methoden.

E. Lebbin. Ueber die Verwendbarkeit des Wasserstoffsuperoxyds in der Nahrungsmittelanalyse[5]). — Wasserstoffsuperoxyd löst Stärke sehr leicht und ist daher sehr geeignet, dieselbe fort-

---

[1]) JB. f. 1886, S. 1809. — [2]) Bull. soc. chim. [3] 17, 921—927. — [3]) Russ. Zeitschr. Pharm. 36, 659—660. — [4]) Ber. 30, 2197—2198. — [5]) Pharm. Zeitg. 1897; Ref.: Deutsche Chemikerzeit. 12, 205—206.

zuschaffen. Wird Stärke mit so viel Wasserstoffsuperoxyd geschüttelt, dafs beim Erhitzen ein dünner Kleister zu erwarten ist, hierauf gekocht und etwas Ammoniak zugefügt, so tritt fast sofort klare Lösung ein. Aus der Lösung kann leicht lösliche Stärke als rein weifses Pulver durch Alkohol niedergeschlagen werden. Die quantitative Bestimmung der Stärke in der Lösung ist bisher noch nicht mit zufriedenstellendem Erfolge durchgeführt worden, wohl aber kann der bei der beschriebenen Behandlung von unreiner Stärke, oder von Mehl etc. verbleibende Rückstand zur Bestimmung der Rohfaser und zur mikroskopischen Untersuchung verwendet werden. Man erhält ein klares Bild des Gewebes und kann Weizenmehl von Roggenmehl leicht unterscheiden, Gemische nachweisen, Mutterkorn erkennen. *Bl.*

Janke. Ein einfaches Verfahren zur Zinkbestimmung in Nahrungsmitteln [1]). — Die lästige Oxydation der oft sehr grofsen Mengen organischer Substanz mit Kaliumchlorat vermeidet Verfasser nach seinem Vortrage in der Section für Nahrungsmitteluntersuchung der 68. Naturforscherversammlung, indem er die zerkleinerte Substanz (z. B. 50 g Aepfelschnitte) bei 125° trocknet, worauf sie leicht zu pulvern ist, dann werden 25 cm^3 Salpetersäure und 10 cm^3 concentrirte Schwefelsäure zugefügt. Nach dem Abrauchen der Säure hinterbleibt eine schon bei kaum beginnender Rothgluth leicht veraschende Kohle, so dafs Zinkverluste durch Verflüchtigung vermieden werden. In der Lösung der Asche wird nach Entfernung von Eisen und Phosphaten das Zink als Sulfid gefällt. *Bl.*

H. Bremer. Nachweis von Pferdefleisch in Fleisch- und Wurstwaaren [2]). — Die für die flüssigen Fettsäuren aus Pferdefleisch charakteristischen, hohen Jodzahlen werden durch die anderen Fettzusätze der Würste stark herabgedrückt. Verfasser behandelt mit heifsem Wasser, wobei das Fett des Speckes etc. emporsteigt und abgeschöpft werden kann, während das des Muskelfleisches zurückbleibt. Der getrocknete und gepulverte Rückstand wird mit Aether erschöpft. In einem Theil des Fettextractes wird die Jodzahl direct bestimmt, der Haupttheil des Fettes aber mit alkoholischem Kali verseift und die Seifenlösung mit Essigsäure genau neutral gemacht. Der Alkohol wird verdunstet, die Seife in Wasser gelöst, mit Zinkacetat gefällt und die getrocknete Zinkseife mit Aether gekocht. Die ätherlösliche

---

[1]) Ref.: Zeitschr. Nahrungsm. **11**, 25—26. — [2]) Forschungsber. über Lebensm. **4**, 1; Ref.: Chemikerzeit. **21**, 61—62, Rep.

Seife wird nach Abdunsten des Aethers durch Salzsäure zerlegt, und die Jodzahl der Fettsäure nach 18stündiger Einwirkung ermittelt. Ist dieselbe gröfser als 95, so liegt nach Verfasser Pferdefleisch vor. Es empfiehlt sich, auch den Glycogennachweis zu führen. Die rothe Farbe des Petrolätherauszuges giebt nicht blofs Pferdefleisch, sie kommt auch bei Bullenfleisch vor. *Bl.*

H. Bremer. Zum Nachweis künstlicher Färbung von Wurst[1]). — In Cervelatwurst mit lebhafter rother Farbe erwies sich die von Klinger und Bujard angegebene Mischung von gleichen Theilen Glycerin und Wasser als passendes Extractionsmittel für künstlichen Farbstoff. Vollständiger wird die Extraction, wenn man dem Gemisch etwas Weinsäure oder Salzsäure zusetzt, die zerkleinerte Wurstmasse mehrere Stunden mit der Mischung bei Wasserbadwärme extrahirt und nach dem Erkalten und Erstarren des Fettes von der Wurstmasse abfiltrirt. Als dann einige Tropfen Ammoniak, eventuell vorher etwas Alaun zugefügt und der Ammoniak weggekocht war, entstand ein tief carmoisinrother Niederschlag, der nach 24 Stunden abfiltrirt wurde, sich in mit Salzsäure angesäuertem Glycerin zu einer röthlichgelben Flüssigkeit löste und das Spectrum des Carmins zeigte. Das Fett dieser mit Carmin geschönten Wurst zeigte den Säuregrad 76. Verfasser ist gegen eine künstliche Wurstfärbung. *Tr.*

H. Weller und M. Riegel. Zum Nachweis der Färbung von Wurstwaaren[2]). — Die von dem Polizeipräsidium in Berlin gegebene Vorschrift, wonach Wurstwaaren als mit künstlichen Farbstoffen gefärbt anzusehen sind, wenn dieselben mit mit Wasser verdünntem Glycerin im kochenden Wasserbade 15 Minuten lang oder mit Alkohol in der Kälte digerirt gefärbte Lösungen geben, ist unbrauchbar, weil man aus Kalisalpeter haltigen Wurstwaaren stets nach dem Behandeln mit den betreffenden Lösungsmitteln eine schön roth gefärbte Flüssigkeit erhält. Nach diesen Versuchen ist anzunehmen, dafs der in den Wurstwaaren vorhandene Farbstoff aus dem Blutfarbstoff durch Salze herrührt; Wolle nimmt den Farbstoff nicht auf; es ist anzunehmen, dafs derselbe eine Folge der Einwirkung des Kalisalpeters auf das Oxyhämoglobin des Blutes ist. Das von H. Bremer empfohlene Verfahren des Ausziehens mit saurem, verdünntem Glycerin liefert nur dann gute Resultate, wenn der Farbstoff aus den Lösungen in Form von Lacken niedergeschlagen werden kann. *Hf.*

---

[1]) Forschungsber. über Lebensm. 4, 45—47; Ref.: Chem. Centr. **68**, I, 669. — [2]) Forschungsber. über Lebensm. 4, 204—205.

Katharine J. Williams. The Composition of Cooked Fish[1]). — Es wurden 28 verschiedene Fische im gekochten Zustande untersucht, dabei wurden bestimmt: Wasser, Kohlenstoff, Wasserstoff, Stickstoff, Schwefel, Phosphor, Fett, reducirende Substanz als Zucker, und Eiweifsstoffe, sodann wurde auch die Verbrennungswärme ermittelt. *Ld.*

H. Bremer. Eine Verfälschung des Safrans[2]). — Verfasser hat 17 Proben Safran untersucht, um festzustellen, ob dieselben mit Fett beschwert waren. Ist der Petrolätherextract aus ganz trockenem Safran gröfser als 5 Proc. und giebt auf Papier einen in der Wärme bleibenden gleichmäfsig transparenten Fleck, sowie nach dem Verjagen des ätherischen Oeles (längeres Erhitzen auf dem Wasserbade) beim Lösen in 90 proc. Alkohol eine trübe Lösung, so glaubt Verfasser, dafs man eine Verfälschung annehmen müsse. *Tr.*

G. Barth. Hopfenuntersuchungen[3]). — Beim Trocknen über Phosphorsäureanhydrid und Schwefelsäure im Vacuum behufs Wasserbestimmung des Hopfens läfst sich nicht alles Wasser entfernen, während bei 100 bis 105° sich etwas Hopfenöl verflüchtigt. Letzterer Gewichtsverlust ist jedoch gering. Beim Trocknen des Hopfens im Vacuum betrug der Wassergehalt 2,34 bis 3,52 Proc. 2 bis 3 g Hopfen trocknet man im Trockengläschen am besten elf Stunden bei 100 bis 105°, geschah das Trocknen im Leuchtgasstrome, so waren für 5 g Hopfen unter gleichen Bedingungen nur vier Stunden nöthig. Die Gerbstoffbestimmung nach Hayduck ist nicht so exact wie die von Heron vorgeschlagene Ausfällung mit Gelatinelösung. Die nachstehend angegebenen Zahlen sind nach der letzten Methode erhalten. Es enthielten Hopfen von:

	Szalt (Stadt) Proc.	*Szalterland* Proc.	*Saazerkreis* Proc.	*Auschaer Rothhopfen* Proc.
Wasser	9,28	10,43	7,69	9,55
Gerbstoff in Lufttrockensubstanz .	5,40	4,41	4,31	3,87
Gerbstoff in Trockensubstanz . .	5,95	4,93	4,67	4,27

[1]) Chem. Soc. J. 71, 649—653. — [2]) Forschungsber. über Lebensm. 3, 439—444; Ref.: Chem. Centr. 68, I, 429—430. — [3]) Zeitschr. ges. Brauw. [N. F.] 20, 153; Ref.: Chem. Centr. 68, II, 648—649.

	Württemberger Proc.	*Kent* Proc.	*Hallertaner* I. Proc.	*Hallertaner* II. Proc.
Wasser	10,09	8,04	9,61	9,47
Gerbstoff in Lufttrockensubstanz	3,51	3,22	3,07	3,00
Gerbstoff in Trockensubstanz	3,90	3,50	3,39	3,31

	Gebirgshopfen Proc.	*Californien* Proc.	*Baden* Proc.	*Altmark* Proc.	*Elsafs* Proc.
Wasser	9,44	8,12	9,21	9,26	9,38
Gerbstoff in Lufttrockensubstanz	2,99	2,80	2,49	2,39	2,26
Gerbstoff in Trockensubstanz	3,30	3,04	2,74	2,63	2,49

Tr.

A. Villiers. Destruction des matières organiques en toxicologie [1]). — Auf Grund der Beobachtung, dafs ein Zusatz eines Mangansalzes zu einer Flüssigkeit, in der sich ein Oxydationsprocefs vollzieht, diesen wesentlich beschleunigt, wird empfohlen, die Zerstörung von Leichentheilen, wie sie bei toxikologischen Untersuchungen oft erfordert wird, so vorzunehmen, dafs man die zerkleinerten Leichentheile in einem Ballon mit mäfsig verdünnter Salzsäure erwärmt, eine kleine Menge von irgend einem löslichen Mangansalz zusetzt und nun Salpetersäure in kleinen Portionen einträgt. Man erzielt auf diese Weise leicht dasselbe Resultat, wie mit Salzsäure und chlorsaurem Kalium. *Ld.*

[1]) Bull. soc. chim. [3] 17, 678.

Autorenregister.

Sachregister.

Formel-Register.

C_1-Gruppe.

— 1 II —

— 1 III —

— 1 IV —

— 1 V —

C_2-Gruppe.

— 2 II —

— 2 IV —

— 3 IV —

— 3 V —

C_4-Gruppe.

— 4 II —

— 5 III —

C_6-Gruppe.

— 6 II —

— 6 III —

C_7 - Gruppe.*

— 9 IV —



C_{10}-Gruppe.

— 10 II —

— 10 III —

— 11 IV —

— 12 IV —

— 12 V —

C_{13}-Gruppe.

— 13 II —

— 13 IV —

— 13 V —

— 15 III —

— 16 IV —

— 16 V —

— 16 VI —

C_{17}-Gruppe.

— 17 II —

— 17 IV —

C_{18}-Gruppe.

— 18 IV —

— 18 V —

C_{24}-Gruppe.

— 24 III —

C_{29}-Gruppe.

Systematisches Register.

I. Fettkörper oder Methanderivate.

1. Kohlenwasserstoffe.

2. Halogensubstitutionsproducte der Kohlenwasserstoffe.

A. Halogenderivate der Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n+2}.

B. Halogenderivate der Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n}.

C. Halogenderivate der Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-2}.

D. Halogenderivat der Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-6}.

3. Nitroderivate der Kohlenwasserstoffe.

4. Alkohole.

A. Grenzalkohole $C_nH_{2n+2}O$.

B. Ungesättigte Alkohole.

C. Alkohole mit zwei Atomen Sauerstoff.

D. Alkohole mit drei Atomen Sauerstoff.

E. Alkohole mit fünf Atomen Sauerstoff.

F. Alkohol mit sechs Atomen Sauerstoff.

5. Nitroderivate der Alkohole.

6. Aether.

7. Amine.

A. Amine $C_nH_{2n+3}N$.

9. Phosphorverbindungen.

10. Aldehyde.

11. Ketone.

Diketone.

12. Fettsäuren $C_nH_{2n}O_2$.

13. Mehrbasische Säuren.

A. Säuren mit vier Atomen Sauerstoff.

B. Säuren mit sechs bis vierzehn Atomen Sauerstoff.

14. Ungesättigte Säuren.

A. Säuren mit zwei Atomen Sauerstoff.

B. Säuren mit vier Atomen Sauerstoff.

C. Säuren mit sechs bis sechzehn Atomen Sauerstoff.

15. Ketonsäuren.

A. Säuren mit drei Atomen Sauerstoff.

B. Säuren mit vier Atomen Sauerstoff.

C. Säuren mit fünf Atomen Sauerstoff.

D. Säuren mit sechs bis elf Atomen Sauerstoff.

16. Oxysäuren.

A. Säuren mit drei Atomen Sauerstoff.

B. Säuren mit vier Atomen Sauerstoff.

C. Säuren mit fünf Atomen Sauerstoff.

D. Säuren mit sechs Atomen Sauerstoff.

E. Säuren mit sieben bis dreizehn Atomen Sauerstoff.

17. Kohlenhydrate.

18. Cyanverbindungen.

19. Schwefelderivate.

A. Mercaptane.

B. Sulfide, Sulfone und Sulfonsäuren.

C. Schwefelderivate der Ketone.

D. Schwefelderivate der Säuren.

20. Kohlensäurederivate.

Schwefelhaltige Abkömmlinge der Kohlensäure.

II. Aromatische Verbindungen oder Benzolderivate.

1. Kohlenwasserstoffe.

2. Halogenderivate der Kohlenwasserstoffe.

3. Nitroderivate der Kohlenwasserstoffe.

4. Amidoderivate der Kohlenwasserstoffe.

A. Primäre Monamine.

Derivate des Anilins.

Substitutionsproducte des Anilins.

Derivate der Toluidine.

Derivate des Benzylamins.

Derivate der Xylidine.

B. Secundäre Amine.

C. Tertiäre Monamine.

D. Polyamine.

Derivate der Phenylendiamine.

Derivate des Triamidobenzols.

F. Hydroxylaminderivate.

5. Phenole und Alkohole.

A. Einwerthige Phenole.

Derivate des Phenols.

Amidophenole.

Derivate der Kresole.

Derivate der Xylenole.

B. Zweiwerthige Phenole.

C. Dreiwerthige Phenole.

D. Alkohole.

6. Aldehyde.

7. Ketone.

Derivate des Acetophenons.

Derivate der Ketone $C_9H_{10}O$.

Triketone.

8. Chinone.

9. Säuren.

A. Einbasische Säuren.

Derivate der Benzoësäure.

Substitutionsproducte der Benzoësäure.

Säuren mit 16 bis 22 Atomen Kohlenstoff.

B. Mehrbasische Säuren.

Derivate der Säuren $C_8H_6O_4$.

Säuren mit 12 bis 24 Atomen Kohlenstoff.

Derivate der Säuren mit 6 Atomen Sauerstoff.

C. Oxysäuren.

Derivate der Oxybenzoësäuren.

Säuren mit 8 Atomen Kohlenstoff.

Phtaleïne.

D. Aldehydsäuren.

E. Ketonsäuren.

Säuren mit 9 Atomen Kohlenstoff.

Säuren mit 18 bis 26 Atomen Kohlenstoff.

10. Hydrazinverbindungen.

Derivate des Phenylhydrazins.

Derivate der Aldehyde.

11. Diazo- und Azoverbindungen.

A. Diazoverbindungen.

B. Diazoamidoverbindungen.

C. Azoverbindungen.

D. Oxyazo- und Azoxyverbindungen.

12. Schwefelderivate.

A. Derivate der Kohlenwasserstoffe.

Mercaptane und Sulfide.

Sulfone.

Sulfinsäuren.

Sulfonsäuren.

B. Derivate der Amine.

C. Derivate der Phenole.

D. Derivate der Aldehyde.

E. Derivate der Ketone und Chinone.

F. Derivate der Säuren.

G. Derivate der Diazo- und Azoverbindungen.

H. Derivate der Hydrazinverbindungen.

Anhang: Selen- und Tellurverbindungen.

13. Naphtalingruppe.

A. Kohlenwasserstoff.

B. Halogenderivate.

C. Schwefelderivate.

D. Amidoderivate.

Anhang: Selen- und Phosphorverbindungen.

E. Phenole.

F. Aldehyde, Ketone und Chinone.

Aldehyde.

Ketone.

Chinone.

G. Säuren.

Derivate des Santonins.

H. Diazo- und Azoverbindungen.

Diazoverbindungen.

Azoverbindungen.

14. Anthracen- und Phenanthrengruppe.

Derivate des Anthracens.

Derivate des Phenanthrens.

15. Inden- und Hydrindengruppe.

III. Hydrocyklische Verbindungen.

1. Pentamethylenderivate.

2. Cyklopentenderivate.

3. Wasserstoffadditionsproducte des Benzols und seiner Homologen.

A. Kohlenwasserstoffe.

B. Halogenderivate.

C. Nitroderivate.

D. Amidoderivate.

E. Alkoholartige Derivate.

F. Ketonartige Derivate.

Derivate des Ketohexamethylens.

Ketone $C_9H_{16}O$.

Säurederivate des Camphers.

4. Heptamethylenderivate.

IV. Heterocyklische Verbindungen.

1. Derivate sauerstoffhaltiger Kerne.

Furfuranderivate.

2. Thiophengruppe.

3. C-N-O-Ringe.

Oxazolverbindungen.

Isoxazolverbindungen.

4. C-N-S-Ringe.

ψ-Thioharnstoffe.

Thiazolverbindungen.

Benzoparathiazingruppe.

Thiobiazolinverbindungen.

5. Kohlenstoff-Stickstoff-Ringe.

A. Pyrrolgruppe.

B. Pyridingruppe.

Derivate des Pyridins.

Hydropyridinderivate.

C. Indolgruppe.

Indoline.

Indolinone.

E. Isochinolingruppe.

Anhang.

F. Pyrazolgruppe.

Pyrazolcarbonsäuren.

Pyrazolonderivate.

Pyrazolidonderivate.

G. Pyrazingruppe.

Derivate des Piperazins.

H. Purine, Harnsäure.

Derivate des Theobromins.

Derivate der Harnsäure.

I. Imidazole und Benzimidazole.

Anhang: Indazole, Chinindolin.

K. Phtalazingruppe.

L. Chinazoline.

M. Chinoxaline.

Anhang: Cinnolin.

N. Pyrimidine.

O. Phenazingruppe.

P. Triazolgruppe.

Q. Triazine, Kyanidine und Azimidoverbindungen.

Triazine.

Kyanidine.

Azimidoverbindungen.

R. Tetrazolderivate.

S. Tetrazinderivate.

Alkaloide.

Derivate des Sparteïns.

Körper aus ätherischen Oelen und Harzen.

Körper aus Guajakharz.

Körper aus den Ueberwallungsharzen.

Körper aus Asa foetida.

Körper aus Asphalt.

Pflanzenstoffe.

Flechtenstoffe.

Glycoside und Bitterstoffe.

Farb- und Gerbstoffe.

Albuminate.

Metallorganische Verbindungen.

Quecksilberverbindungen.

Wismuthverbindungen.

Abkürzungen in den Literaturangaben

zum

„Jahresbericht über die Fortschritte der Chemie“.

Accad. dei Lincei Rend. bedeutet: Atti della reale accademia dei Lincei Rendiconti. — Roma.

Am. Acad. Proc. bedeutet: Proceedings of the American Academie of arts and sciences.

Amer. Chem. J. „ American Chemical Journal; edited by Ira Remsen. — Baltimore (Selbstverlag).

Amer. Chem. Soc. J. „ The Journal of the American Chemical Society. Edward Hart, J. H. Long, Thomas B. Osborne. — Easton (P. A. Chemical Publishing Company).

Analyst „ The Analyst. — London.

Ann. Chem. „ Justus Liebig's Annalen der Chemie, herausgegeben von E. Erlenmeyer, R. Fittig, A. v. Baeyer, O. Wallach und J. Volhard. — Leipzig (C. F. Winter).

Ann. chim. farm. „ Annali di chimica e di farmacologia. Direttori P. Albertoni e J. Guareschi. — Milano (Dottor Francesco Vallardi).

Ann. chim. phys. „ Annales de chimie et de physique, par Berthelot, Friedel, Mascart, Moissan. — Paris (Masson et Cie.).

Ann. min. „ Annales des mines, ou recueil de mémoires sur l'exploitation des mines publiées sous l'autorisation du ministre des travaux publics. — Paris (P. Vicq-Dunod et Cie.).

Ann. Phys. „ Annalen der Physik und Chemie. Neue Folge unter Mitwirkung der physikalischen Gesellschaft zu Berlin und insbesondere von M. Planck herausgegeben von G. und E. Wiedemann. — Leipzig (Johann Ambrosius Barth).

Ann. Phys. Beibl. „ Beiblätter zu den Annalen der Physik und Chemie. Herausgegeben von G. und E. Wiedemann. — Leipzig (Johann Ambrosius Barth).

Apoth.-Zeitg.	bedeutet:	Apotheker-Zeitung. Herausgegeben vom Deutschen Apotheker-Verein; Redacteur H. Salzmann. — Berlin (Selbstverlag).
Arch. néerland.	„	Archives néerlandaises des sciences exactes et naturelles. Société hollandaise des sciences à Harlem. J. Bosscha. — Haag (Mart. Nijhoff).
Arch. Pharm.	„	Archiv der Pharmacie, herausgegeben vom Deutschen Apotheker-Verein. — Berlin (Selbstverlag).
Arch. ph. nat.	„	Archives des sciences physiques et naturelles. — Genève (Georg et Cie., Basel).
Belg. Acad. Bull.	„	Bulletin de l'académie royale des sciences, des lettres et des beaux-arts de Belgique. — Bruxelles (Hayez).
Ber.	„	Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft. — Berlin (R. Friedlaender & Sohn).
Berg- u. Hüttenm. Zeitg.	bedeutet:	Berg- und Hüttenmännische Zeitung. Redaction G. Köhler u. C. Schnabel. — Leipzig (Arthur Felix).
Berl. Akad. Ber.	bedeutet:	Sitzungsberichte der Königl. Preufsischen Akademie der Wissenschaften zu Berlin. — Berlin (Georg Reimer).
Biederm. Centr.	„	Biedermann's Centralblatt für Agriculturchemie und rationellen Landwirthschafts-Betrieb. Dr. U. Kreusler. — Leipzig (Oskar Leiner).
Blatt f. Patentw.	„	Blatt für Patent-Muster und -Zeichenwesen. Herausgegeben vom Kaiserlichen Patentamt. — Berlin (Carl Heymann).
Boll. chim. farm.	„	Bolletino di chimica e di farmacologia.
Bull. ass. Belg. chim.	„	Bulletin de l'association Belge des chimistes.
Bull. soc. chim.	„	Bulletin de la société chimique de Paris; comprenant le procès-verbal des séances, les mémoires présentés à la société, l'analyse des travaux de chimie pure et appliquée publiés en France et à l'étranger, la revue des brevets etc. Secrétaire de la redaction: M. Béhal. — Paris (Masson et Cie.).
Chem. Centr.	„	Chemisches Centralblatt. Herausgegeben von der Deutschen chemischen Gesellschaft. Redigirt von Rudolf Arendt. — Berlin (R. Friedlaender & Sohn).
Chem. Ind.	„	Die chemische Industrie. Zeitschrift, herausgegeben vom Verein zur Wahrung der Interessen der chemischen Industrie Deutschlands. Redigirt von O. N. Witt. — Berlin (R. Gaertner's Verlag, H. Heyfelder).
Chem. News	„	Chemical News and Journal of physical science. Edited by Wm. Crookes. — London (Edwin John Davey).

Chem. Soc. Ind. J.	bedeutet:	The Journal of the society of chemical Industry. Edited by Watson Smith. — London (Eyre and Spottiswoode).
Chem. Soc. J.	„	Journal of the chemical society of London. — London (Gurney and Jackson).
Chemikerzeit.	„	Chemiker-Zeitung, Central-Organ für Chemiker, Techniker, Fabrikanten, Apotheker, Ingenieure. Mit dem Supplement: Chemisches Repertorium. Herausgeber und verantwortlicher Redacteur: Dr. G. Krause in Cöthen. — Cöthen, Anhalt (Selbstverlag).
Compt. rend.	„	Comptes rendus hebdomadaires des séances de l'académie des sciences. — Paris (Gauthier-Villars et Fils).
Deutsche Chemikerzeit.	„	Deutsche Chemiker-Zeitung und chemisch-technischer Centralanzeiger. Herausgegeben von Eugen Grosser. — Berlin (Eugen Grosser).
Dingl. pol. J.	„	Dingler's polytechnisches Journal. Unter Mitwirkung von C. Engler herausgegeben von A. Hollenberg und H. Kast. — Stuttgart (Arnold Bergsträsser).
Electr.	„	Electrician. Journal of Electrical engineering Industry and Science. — London (George Tucker).
Eng. and Min. J.	„	Engineering and Mining Journal. — New York.
Färberzeit.	„	Färber-Zeitung. Zeitschrift für Färberei, Zeugdruck und den gesammten Farbenverbrauch. Herausgegeben von A. Lehne. — Berlin (Julius Springer).
Gazz. chim. ital.	„	Gazzetta chimica italiana. — Rom (La direzione della gazzetta chimica, Via Panisperna 89).
JB.	„	Jahresbericht über die Fortschritte der Chemie und verwandter Theile anderer Wissenschaften. Begründet von J. Liebig und H. Kopp. — Braunschweig.
J. Frankl. Inst.	„	The Journal of the Franklin Institute. Devoted to science and the Mechanic Arts. Edited by Prof. Edwin J. Houston, Arthur Beardsley, Mr. Theo. D. Rand, Prof. Coleman Sellers, J. C. Trautwine, Dr. Wm. H. Wahl. — Philadelphia (Franklin Institute).
J. Pharm. Chim.	„	Journal de Pharmacie et de Chimie. Redacteur M. Riche. — Paris (Masson et Cie.).
J. physic. Chem.	„	The Journal of physical chemistry. Edited by Wilder D. Bancroft and Joseph E. Trevor. — Ithaca N. Y. The Editors. Leipzig (Bernh. Liebisch).

J. pr. Chem. bedeutet: Journal für praktische Chemie. Herausgegeben von Ernst v. Meyer. — Leipzig (Johann Ambrosius Barth).

J. russ. phys.-chem. Ges. „ Journal der russischen physikalisch-chemischen Gesellschaft. — St. Petersburg.

Landw. Jahrb. „ Landwirthschaftliche Jahrbücher; Zeitschrift für wissenschaftliche Landwirthschaft und Archiv des königl. preufsischen Landes-Oekonomie-Collegiums. Herausgegeben von H. Thiel. — Berlin.

Landw. Vers.-Stat. „ Die landwirthschaftlichen Versuchs-Stationen. Organ für naturwissenschaftliche Forschungen auf dem Gebiete der Landwirthschaft. Herausgegeben von Friedrich Nobbe. — Berlin (Paul Parey).

Lond. R. Soc. Proc. „ Proceedings of the Royal Society of London. Harrison and Sons. — Berlin (R. Friedlaender & Sohn).

Monatsh. Chem. „ Monatshefte für Chemie und verwandte Theile anderer Wissenschaften. — Wien (Carl Gerold's Sohn).

Monit. scientif. „ Moniteur scientifique du Dr. Quesneville. Recueil Mensuel. — Paris.

Naturw. Rundsch. „ Naturwissenschaftliche Rundschau. Herausgegeben von W. Sklarek. — Braunschweig (Friedr. Vieweg u. Sohn).

Nuov. Cim. „ Il Nuovo Cimento. Herausgegeben von R. Felici, A. Batelli, V. Volterra. — Pisa (Pieraccini).

N. Petersb. Acad. Bull. „ Bulletin de l'académie impériale des sciences de St.-Pétersbourg. — St. Petersburg-Leipzig (Voss' Sortiment, G. Haessel).

Oesterr. Zeitschr. Berg- u. Hüttenw. bedeutet: Oesterreichische Zeitschrift für Berg- und Hüttenwesen.

Patentbl. bedeutet: Patentblatt und Auszüge aus den Patentschriften. Herausgegeben von dem Kaiserl. Patentamt. — Berlin (Carl Heymann).

Pharm. Centr.-H. „ Pharmaceutische Centralhalle.

Pharm. J. „ Pharmaceutical Journal. Published by the Pharmaceutical Society of Great-Britain. — London (William Inglis Richardson).

Pharm. Zeitg. „ Pharmaceutische Zeitung. Begründet von H. Müller. Herausgegeben von Prof. H. Böttger. — Berlin (Julius Springer).

Phil. Mag. „ The London, Edinburgh and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science, conducted by Lord Kelvin, George Francis Fitzgerald and William Francis. — London (Taylor and Francis).

Rec. trav. chim. Pays-Bas bedeutet: Recueil des travaux chimiques des Pays-Bas et de la Belgique par W. A. van Dorp, A. P. N. Franchimont, S. Hoogewerff, E. Mulder etc. — Leiden (A. W. Sijthoff).

Rev. Chim. anal. appl. bedeutet: Revue de la Chimie analytique et appliquée.

Russ. Zeitschr. Pharm. „ Pharmaceutische Zeitschrift für Rufsland. Herausgegeben von der Pharmaceut. Gesellschaft zu St. Petersburg. Redacteur Carl Kresling. — St. Petersburg (K. L. Ricker).

Sill. Am. J. „ The American Journal of Science. Established by Benjamin Silliman in 1818. Editor: Edward S. Dana. — New Haven, Connecticut (Tuttle and Taylor).

Stahl „ Stahl und Eisen. Düsseldorf (A. Bagel).

Staz. sperim. agrar. ital. bedeutet: Le Stazioni sperimentali agrarie italiane. Organo delle stazioni agrarie e dei Laboratori di Chimica agraria del Regno. Diretto dal Dott. Gino Eugini. — Modena (Societa Tipografica).

Wien. Akad. Ber. bedeutet: Sitzungsberichte der mathematisch-naturwissenschaftlichen Classe der Kaiserl. Akademie der Wissenschaften, Abtheilung IIa, Abtheilung IIb. — Wien (F. Tempsky).

Wien. technol. Mitth. „ Mittheilungen des technologischen Gewerbemuseums in Wien; Fachschrift für die chemische Seite der Textilindustrie. Redigirt von F. W. Exner. — Wien.

Zeitschr. anal. Chem. „ Zeitschrift für analytische Chemie; herausgegeben von H. u. W. Fresenius u. von E. Hintz. — Wiesbaden (C. W. Kreidel).

Zeitschr. angew. Chem. „ Zeitschrift für angewandte Chemie. Organ des Vereins deutscher Chemiker. Herausgegeben von Ferdinand Fischer. — Berlin (Julius Springer).

Zeitschr. anorg. Chem. „ Zeitschrift für anorganische Chemie. Herausgegeben von Richard Lorenz. — Hamburg und Leipzig (Leopold Voss).

Zeitschr. Elektrochem. „ Zeitschrift für Elektrochemie. Organ der deutschen elektrochemischen Gesellschaft. Unter Mitwirkung von W. Ostwald herausgegeben von W. Nernst u. W. Borchers. — Halle a. S. (Wilhelm Knapp).

Zeitschr. Kryst. „ Zeitschrift für Krystallographie und Mineralogie. Herausgegeben von P. Groth. — Leipzig (Wilhelm Engelmann).

Zeitschr. Nahrungsm. „ Zeitschrift für Nahrungsmittel-Untersuchung, Hygiene und Waarenkunde. Herausgegeben und geleitet von Dr. Hans Heger. — Wien (Moritz Perles).

Zeitschr. österr. Apoth.-Ver. bedeutet: Zeitschrift des österreichischen Apotheker-Vereins.

Zeitschr. physik. Chem. bedeutet: Zeitschrift für physikalische Chemie, Stöchiometrie und Verwandtschaftslehre. Herausgegeben von Wilh. Ostwald und J. H. van't Hoff. — Leipzig (Wilhelm Engelmann).

Zeitschr. physik. u. chem. Unterr. bedeutet: Zeitschrift für physikalischen und chemischen Unterricht.

Zeitschr. physiol. Chem. bedeutet: Zeitschrift für physiologische Chemie, herausgegeben von A. Kossel. — Strafsburg (Carl J. Trübner).

Zeitschr. Unters. Nahrungs- u. Genufsm. bedeutet: Zeitschrift für Untersuchung der Nahrungs- und Genufsmittel, sowie der Gebrauchsgegenstände. Herausgegeben von K. v. Buchka, A. Hilger und J. König. — Berlin (Julius Springer).

Zeitschr. Ver. Rüb.-Ind. bedeutet: Zeitschrift des Vereins für die Rübenzuckerindustrie des Deutschen Reiches. Herausgegeben vom Vereins-Directorium. Redacteur A. Herzfeld. — Berlin (Selbstverlag).

Verzeichnifs von Abkürzungen.

corr.	bedeutet	corrigirt.	ccm	bedeutet	Cubikcentimeter.
Gew.	„	Gewicht.	cmm	„	Cubikmillimeter.
Mol.	„	Molekül.	qm	„	Quadratmeter.
red.	„	reducirt.	qcm	„	Quadratcentimeter.
Sdp.	„	Siedepunkt.	qmm	„	Quadratmillimeter.
Smp.	„	Schmelzpunkt.			
spec.	„	specifisch.	kg	„	Kilogramm.
Thl.	„	Theil.	g	„	Gramm.
km	„	Kilometer.	mg	„	Milligramm.
m	„	Meter.			
cm	„	Centimeter.	atm.	„	Atmosphäre.
mm	„	Millimeter.	cal.	„	Calorie.
cbm	„	Cubikmeter.	Proc.	„	Procent.
l	„	Liter.	Prom.	„	Promille.

Verzeichnifs

der

Herren Mitarbeiter am Jahresbericht über die Fortschritte der Chemie für 1897.

Ab.	bezeichnet:	Professor Dr. *Abegg* in Breslau.
Bl.	"	Dr. *Fritz Blau* in Wien.
Bdl.	"	Prof. Dr. *G. Bodländer* in Braunschweig.
Bm.	"	Dr. *Boemer* in Münster in Westfalen.
Bt.	"	Dr. *Böttger* in Leipzig.
Brt.	"	Prof. Dr. *A. Bornträger* in Palermo.
Bs.	"	Privatdocent Dr. *E. Bose* in Göttingen.
Br.	"	Dr. *v. Braun* in Göttingen.
Bru.	"	Dr. *H. Bruns* in Leverkusen.
Ca.	"	Hofrath Dr. *Caro* in Mannheim.
Cr.	"	Prof. Dr. *Christensen* in Kopenhagen.
Cn.	"	Privatdocent Dr. *A. Coehn* in Göttingen.
Dd.	"	Prof. Dr. *P. Duden* in Jena.
Er.	"	Professor Dr. *M. Eder* in Wien.
Fg.	"	Dr. *R. Fittig* in Berlin.
H. G.	"	Prof. Dr. *H. Goldschmidt* in Christiania.
L. H.	"	*L. Haeusler* in Ludwigshafen a. Rh.
Hf.	"	Dr. *Haselhoff* in Münster in Westfalen.
O. H.	"	Prof. Dr. *O. Hecht* in Würzburg.
Hr.	"	Dr. *F. Herrmann* in Winkel.
Hz.	"	Privatdocent Dr. *W. Herz* in Breslau.
H.	"	Privatdocent Dr. *Fr. Heusler* in Bonn.
Ht.	"	Professor Dr. *Ed. Hjelt* in Helsingfors.
Kl.	"	Dr. *Kallen* in Godesberg a. Rh.
Kp.	"	Regierungsrath Dr. *W. Kerp* in Berlin.
Kb.	"	Professor Dr. *A. Kolb* in Darmstadt.